

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Факультет електроніки
(повна назва інституту/факультету)

Кафедра мікроелектроніки
(повна назва кафедри)

«На правах рукопису»
УДК 621.311.243

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

(підпис) (ініціали, прізвище)

“15” травня 2019 р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності 153 «Мікро- та наносистемна техніка»
(код і назва)

на тему: Технологія синтезу тонких плівок оксиду молібдену для кремнієвих
гетероструктурних сонячних елементів

Виконав (-ла): студент (-ка) 6 курсу, групи ДП-72мн
(шифр групи)

Фільов Роман Євгенійович
(прізвище, ім'я, по батькові) _____ (підпис)

Науковий керівник Іващук А.В.
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) _____ (підпис)

Консультант з нормоконтролю проф., к.т.н., доц. Орлов А.Т. _____

Консультант з інформаційних питань доц., к.т.н. Діденко Ю.В. _____

Рецензент _____
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) _____ (підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській
дисертації немає запозичень з праць
інших авторів без відповідних
посилань. Студент _____
(підпис)

Київ – 2019 року

РЕФЕРАТ

Роботу викладено на 128 сторінках, вона містить 4 розділи, 102 ілюстрації, 10 таблиць і 36 джерел в переліку посилань.

Об'єктом дослідження є тонкі плівки оксиду молібдену та гетероструктури на їх основі.

Предмет роботи – дослідження морфологічних, електричних та оптичних характеристик синтезованих плівок оксиду молібдену на кремнієвих підкладках та сонячних елементів на їх базі.

Мета роботи – розробка технології синтезу тонких плівок оксиду молібдену для застосування їх в гетероструктурних кремнієвих фотоелектричних перетворювачах.

В першому розділі подано огляд літератури, в якому розглядається аналіз існуючих технологічних методів синтезу, структура та стехіометричний склад, електричні та оптичні властивості, електро- та фотохромний ефекти тонких плівок оксиду молібдену.

В другому розділі роботи проводився огляд областей використання тонких плівок оксиду молібдену.

В третьому розділі наводяться результати синтезу, дослідження поверхневої морфології, хімічного складу, оптичних та електричних характеристик, в залежності від наявності відпалу, типу підкладки та температури осадження плівки.

В четвертому розділі наводяться результати синтезу та дослідження, фотоелектричних, оптичних та електричних характеристик гетеропереходів на основі плівок оксиду молібдену, в залежності від наявності відпалу, типу підкладки та температури осадження плівки.

ТОНКІ ПЛІВКИ, ОКСИД МОЛІБДЕНУ, ГЕТЕРОСТРУКТУРНІ ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ПЕРЕТВОРЮВАЧІ, ФОТОЕЛЕКТРИЧНИЙ ЕФЕКТ, ФОТОЧУТЛИВІСТЬ.

ABSTRACT

The work presented on 128 pages consists of 4 parts, 102 figures, 10 tables and 36 sources in the list of references.

The object of study are molybdenum-oxide films and heterostructures based on them.

The subject of work - researching of morphological, electrical and optical characteristics of synthesized films of molybdenum oxide on silicon substrates and solar cells on their base.

The purpose of the work is the development of technology synthesising of molybdenum oxide films, for application those in heterostructures silicon photovoltaic converters.

The first section provides an overview of the literature, which addresses the analysis of existing technological methods of synthesis of molybdenum oxide films. Investigate theirs structural, chemical composition, optical and electrical, electrochromic and photochromic effects.

In the second chapter of work, there is inspection conducted using molybdenum oxide films.

In the third section, the results of synthesis and investigation of surface morphology, chemical composition, optical and electrical characteristics, depending on the annealing, the type of substrate and the deposition temperature.

In the fourth section are results of synthesis and analysis of photovoltaic, optical and electrical characteristics of heterojunctions on the basis of molybdenum oxide films, depending on annealing, the type of substrate and the deposition temperature.

THIN FILM, OXIDE MOLYBDENUM, HETEROSTRUCTURE
PHOTOVOLTAIC CONVERTERS, PHOTOVOLTAIC EFFECT,
PHOTOSENSITIVITY.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ.....	5
ВСТУП.....	6
1. ТЕХНОЛОГІЯ СИНТЕЗУ ТА ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК ОКСИДУ МОЛІБДЕНУ	8
1.1. Технологічні методи осадження тонких плівок MoO_x	8
1.2. Структура та стехіометричний склад тонких плівок оксиду молібдену.....	20
1.3. Електричні, фотоелектричні та оптичні властивості тонких плівок оксиду MoO_x	35
1.3. Електро- та фотохромний ефекти в тонких плівках MoO_x	39
2. ОБЛАСТІ ВИКОРИСТАННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК ОКСИДУ МОЛІБДЕНУ.....	44
2.1. Сонячна енергетика.....	44
2.2. Газова сенсорика.....	51
2.3. Електричні та фотохромні прилади.....	55
3. СИНТЕЗ ТА ВИМІРЮВАННЯ ОСНОВНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЛІВОК MOO_x	58
3.1. Технологія синтезу тонких плівок MoO_x	58
3.2. Структурні особливості та хімічний склад тонких плівок MoO_x	60
3.3. Оптичні характеристики і показники тонких плівок MoO_x	65
3.4. Електричні властивості тонких плівок MoO_x	73
3.5. Чутливість плівки до видимого та ультрафіолетового випромінювання.....	79
4. СИНТЕЗ ТА ВИМІРЮВАННЯ ОСНОВНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГЕТЕРОПЕРЕХОДІВ c-Si-MoO_x	87
4.1. Технологія синтезу гетеропереходів c-Si-MoO_x	87

4.2. Електричні характеристики гетеропереходів c-Si – MoO _x	88
4.3.Чутливість гетеропереходів c-Si–MoO _x до видимого та ультрафіолетового випромінювання.....	92
4.4. Фотоелектричні характеристики гетеропереходів c-Si–MoO _x	98
ВИСНОВКИ.....	124
ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ.....	125

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

АСМ – атомно-силова мікроскопія;

КЕФ – кремній, легований фосфором;

КДБ – кремній, легований бором;

ККД – коефіцієнт корисної дії;

ФП – фотоперетворювач;

c-Si – монокристалічний кремній;

λ – довжина світлової хвилі;

ВАХ – вольт-амперна характеристика;

УФ – ультрафіолетове світло;

U_{pk} – напруга розімкненого кола;

$I_{kз}$ – струм короткого замикання;

K_f – коефіцієнт fotocутливості плівки;

$K_{уф}$ – коефіцієнт чутливості до ультрафіолетового світла;

$K_{випр}$ – коефіцієнт випрямлення;

$I_{зв}$ – зворотній струм;

$I_{пр}$ – прямий струм.

ВСТУП

Термін «прозора електроніка» з'явився в 1997 році, коли в журналі Nature вийшла стаття японського дослідника Кавазо (Kawazoe) зі співавторами, в якій говорилося про отримання прозорої, високопровідної оксидної плівки CuAlO_2 з провідністю р-типу. У тому ж номері Nature була надрукована робота Сомаса (Thomas), в якій на основі результатів робіт Кавазо обговорювалася перспектива створення так званих невидимих електронних ланцюгів, що дають нове застосування прозорим оксидним матеріалами, які до цього використовувалися тільки в якості пасивних елементів електронних схем. Поняття прозора електроніка, в першу чергу, базується на використанні прозорих у видимому діапазоні випромінювання підкладок (скла, кварцу, полімерів). Прозорі провідні оксиди широко використовуються в дисплеях, сонячних елементах, світлодіодах тощо [1].

До матеріалів прозорої електроніки ставляться 2 взаємовиключні вимоги – висока прозорість і низький опір. Найпоширенішим матеріалом, що відповідає таким вимогам, є $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), однак даний матеріал характеризується високою вартістю. Тому на сьогоднішній день актуальною є задача синтезу матеріалу, який за своїми фізичними параметрами був близький до ITO, але мав би значно меншу вартість. Серед таких матеріалів виділяють SnO_2 , ZnO , TiO_2 , а також оксид молібдену (MoO_x) [2 – 4].

Основними обмеженнями масового використання сонячної енергетики є її досить висока вартість та низька ефективність. Одним із шляхів зниження вартості фотоперетворювачів є використання кремнієвих гетероструктур, які являють собою монокристалічну кремнієву підкладку з нанесеною на неї аморфною кремнієвою плівкою. Проте такі сонячні елементи характеризуються відносно низькою ефективністю перетворення сонячної енергії та стабільністю роботи. Для усунення цього недоліку плівку аморфного кремнію заміняють на оксиди перехідних металів або фториди лужних металів, які слугують ефективними дірково- та електронно-селективними контактами до кремнію

відповідно. Одним із перспективних матеріалів для покращення ефективності роботи кремнієвих ФП є оксид молібдену (MoO_3), який може здійснювати ефективну екстракцію дірок з кремнію завдяки високій роботі виходу (близько 6,7 eV) та великій ширині забороненої зони (близько 3,3 eV) [5].

Для синтезу даного матеріалу використовують різні технологічні методи – термічне випаровування, ВЧ магнетронне розпилення, хімічне газофазне осадження, тощо. До недоліків даних методів слід віднести високу вірогідність забруднення плівки сторонніми домішками і/або високу вартість та складність технологічного обладнання. Тому в даній роботі для осадження тонких плівок оксиду молібдену пропонується використовувати метод реактивного іонно-променевого розпилювання, який дає можливість вирощувати плівки з високою адгезією до підкладки та високою однорідністю по товщині на великих площах, а також забезпечує порівняно легкий контроль хімічного складу нанесених плівок.

Мета дисертаційної роботи полягала у розробці технології синтезу тонких плівок оксиду молібдену для застосування їх в кремнієвих гетероструктурних сонячних елементах.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

- 1) Здійснити аналіз методів синтезу та електрофізичних властивостей тонких плівок оксиду молібдену, а також можливості їх використання в електроніці.
- 2) Розробити технологію синтезу тонких плівок оксиду молібдену методом іонно-променевого розпилення.
- 3) Дослідити вплив технологічних режимів синтезу на структурні, електричні та оптичні властивості тонких плівок оксиду молібдену.
- 4) Встановити вплив технологічних режимів синтезу на електричні та фотоелектричні характеристики гетеропереходів на основі тонких плівок оксиду молібдену.

1. ТЕХНОЛОГІЯ СИНТЕЗУ ТА ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК ОКСИДУ МОЛІБДЕНУ

1.1 Технологія осадження тонких плівок MoO_x

Тонкі плівки оксиду молібдену осаджують різними фізичними та хімічними методами: магнетронне розпилення на постійному та змінному струмі, спреї-піроліз, вакуумне випаровування, імпульсне лазерне напилення, плазмо-хімічне осадження.

Метод магнетронного розпилення. В основі методу магнетронного розпилення лежить розпилення мішені в плазмі у схрещених електричних і магнітних полях в атмосфері робочого газу. Магнетронна установка складається з магнетронного розпилювального вузла з мішенню, нагрівача з підкладками, вакуумної камери, насосів, блоків живлення. Всередині вакуумної камери розташовується мішень з матеріалу, атоми якого мають утворювати плівку. Основною частиною такої установки є магнетронний вузол. На рис.1.1 представлений круглий планарний магнетрон з мішенню у вигляді диска. Мішень припаюється на тримач мішені легкоплавкими припоями In-Ga. Система охолодження мішені складається з порожнин під утримувачем мішені, що наповнюються проточною водою. На рис.1.1 ці порожнини виділені штрихуванням. Ця конструкція системи охолодження забезпечує хороший тепловідвід. Під мішенню також розташовуються постійні магніти, пов'язані магнітопроводом. Робота на установці починається з завантаження підкладок в нагрівачі з тугоплавкого металу (Ta, V, Mo і т.п.). В якості підкладок використовуються пластини або диски, скло тощо. Після цього вакуумну камеру відкачують за допомогою форвакуумного насоса і паромасляного насоса. Для того щоб пари масла не потрапляли всередину камери, між паромасляним насосом і камерою встановлено кріогенну пастку, що охолоджена рідким азотом. Для цих же цілей іноді використовують замість паромасляного насоса кріосорбційні, або турбомолекулярні насоси. Потім

всередину камери напускають робочий газ. На наступному етапі подається постійний струм $0,1 \div 1 \text{ А}$ і над мішенню-катодом запалюється розряд і позитивні іони з газового розряду бомбардують мішень і розпилюють (вибивають) атоми з її поверхні. Розпилені атоми мішені осідають на підкладки, закріплені в нагрівачі. Кількість розпилених атомів (N_d) пропорційне добутку коефіцієнта розпилення (Y) та кількості позитивних іонів (N_o). Отже, товщина плівки залежить як від коефіцієнта розпилення Y , так і від кількості позитивних іонів N_o , що бомбардують мішень. Очевидно, що для оптимізації процесу осадження при заданому Y необхідно збільшувати N_o . Це можливо зробити або збільшуючи час розпилення t , або щільність іонного струму газового розряду j , бомбардують мішень, так як $N_o = jtS / e$, де S – площа поверхні мішені, e – величина елементарного заряду. Зазвичай збільшують j . Для цього необхідно збільшити ступінь іонізації плазми в газовому розряді. Досягається це за допомогою накладення зовнішнього магнітного поля B , силові лінії якого зображені на рис.1.1 Контроль температури підкладок здійснюється за допомогою термопари або пірометра. Після завершення напилювання плівок, зразки плавно охолоджують і беруть із установки для подальших досліджень. Високі швидкості розпилення підвищують продуктивність процесу осадження і адгезію плівок. На мішень височастотних (ВЧ) магнетронів подається змінна напруга з високою частотою (для ряду промислових установок – 13,56 МГц). Такі установки дозволяють отримувати діелектрики і напівпровідники, які використовують для захисних покриттів, або для виготовлення гетеропереходів.

Особливість методу полягає в тому, що при одночасному накладанні електричного і магнітного поля електрони починають рухатися по траєкторіях, близьким до спіралі. За рахунок цього час руху електрона в плазмі розряду збільшується, відповідно, зростає число випадків іонізації атомів і, отже, ступінь іонізації плазми в газовому розряді. Загальна схема реалізації даного методу приведена на рисунку нижче. Переваги магнетронного методу

осадження полягають у високій швидкості осадження плівок, малої їх дефектності і оптимальної щільності, близької до щільності матеріалу мішені.

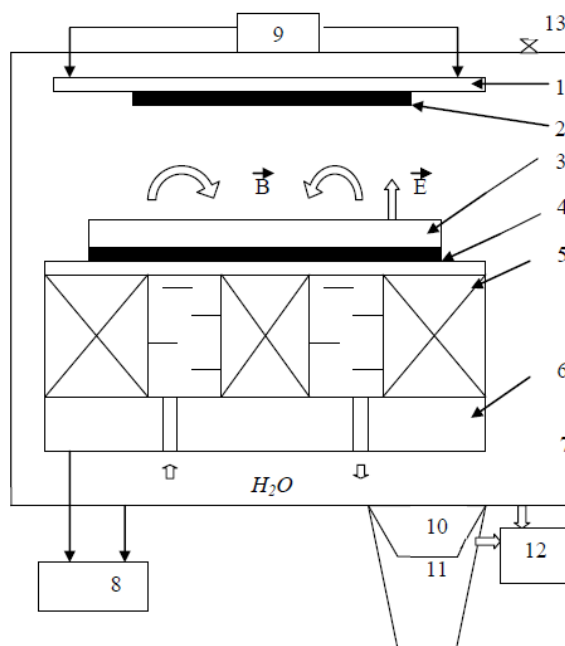


Рисунок 1.1 – Схематичне зображення установки для осадження плівок за допомогою магнетрона на постійному струмі: 1) нагрівач; 2) підкладки; 3) мішень; 4) утримувач мішені; 5) магніти; 6) магнітопровід; 7) вакуумна камера; 8) блок живлення магнетрона; 9) блок живлення нагрівача; 10) азотна пастка; 11) дифузійний насос; 12) форвакуумний насос; 13) натікач (для забезпечення впорскування газу в вакуумну систему в строго заданому діапазоні, з можливістю плавного регулювання) [6]

В дослідженнях плівок оксиду молібдену, що наносились методом магнетронного розпилення, плівки наносились при різних температурах в діапазоні від 25 до 400 °С [7 - 11]. В дослідженнях тиск в камері був порядку 10^{-4} Па [7, 8, 10] та 10^{-3} Па [9, 11]. Загальний тиск газів у камері коливався від 0,39 до 0,66 Па [8 - 11], де парціальний тиск кисню 0,02 Па [12], 0,5 Па [11]. Потужність магнетронного розпилення становила 100-250 Вт [8, 9, 11]. В дослідях [8 - 10] час осадження плівок лежить в діапазоні від 5 до 30 хв, а в [11] від 1 до 13 год. Товщина отриманих плівок коливалась від 39 до 250 нм [9, 11].

Швидкість подачі газової суміші в роботі [9] становила $20 \text{ см}^3/\text{хв}$, тоді як в роботі [10] коливалась від 0 до $40 \text{ см}^3/\text{хв}$, а в роботі [11] плівки осаджувались при чотирьох різних швидкостях подачі кисню та аргону. Швидкість подачі кисню коливалась від 0 до $20 \text{ см}^3/\text{хв}$, а аргону від 6 до $40 \text{ см}^3/\text{хв}$. В роботі [7] на підкладки подавали напругу зміщення, в такому випадку збільшувалась швидкість осадження. Це зумовлено тим що прикладена напруга до підкладки притягує позитивно зарядженні молекули. Діапазон напруг лежав в межах від 0 до 150 В. Плівки сформовані без прикладеної напруги – швидкість осадження $21,1 \text{ нм/хв}$. При підвищенні прикладеної напруги до 120 В – швидкість осадження збільшилась до $23,4 \text{ нм/хв}$. Подальше збільшення прикладеної напруги (до 150 В) знизило швидкість осадження до $22,8 \text{ нм/хв}$. Це зумовлено тим, що бомбардування позитивно заряджених частинок збільшує кількість відцентрованих молекул в підкладці. В роботі [9] парціальний тиск кисню збільшували від 0 до 100% від загального тиску, було виявлено, що при збільшенні парціального тиску кисню до 50% від загального тиску, швидкість осадження плівок зросла від 40 до 90 нм/хв, проте подальше збільшення парціального тиску кисню призводило до зменшення швидкості осадження.

Піролітичний метод осадження. Піролітичне осадження використовують для отримання плівок при низьких температурах. Піролітичне осадження забезпечує більшу продуктивність, високу рівномірність шарів і дозволяє створювати ізолюючі і пасивуючі шари. Удосконалення методів і засобів отримання тонких плівок з різних матеріалів має істотне значення для розвитку технології виробництва приладів і структур нано- і мікроелектроніки. Метод спреї - піролізу має ряд переваг в порівнянні з іншими методами отримання тонких плівок, які полягають в наступному: просте обладнання, низькі експлуатаційні витрати, потенціал для масового виробництва, відтворюваність властивостей, висока швидкість зростання плівки, велика поверхня зони покриття, простий спосіб легування речовин. Осадження з використанням технології спреї - піролізу є розпилення розчину, як правило, водного, що містить солі металу, на нагріту підкладку. Плівка зазвичай

складається з структур солей металу, які перетворюються в оксиди на підкладці. Основними елементами технологічної установки для спреї - піролізу є камера для розпилення аерозолю, в якій підкладки встановлюються на тримач з нагрівальним елементом, і розпилювальна система. Для отримання аерозолю можуть використовуватися методи повітряного, ультразвукового або електростатичного розпилення. Використання того чи іншого методу визначається властивостями розпилення розчину, вимогами до швидкості потоку, розмірами крапель аерозолю, можливістю технічної реалізації в конкретних умовах.

Спреї відрізняються за трьома основними параметрами: а) розмір часток (від 1 мікрметра до десятків мікрметрів); б) мікроструктура (порожнисті, щільні, композитні, з різним композиційним розподілом). Важливим аспектом якісної реалізації технології спреї - піролізу з точки зору відтворюваності параметрів одержуваних плівок є автоматизація установки з метою управління та контролю такими параметрами технологічного процесу, як температура підкладки і час напилення. Автоматизація процесу з використанням персонального комп'ютера і засобів аналогового і цифрового введення / виводу інформації дозволяє вирішити цю задачу. Структурна схема розглянутої установки представлена на рис.1.2. Реактор установки виконаний з кварцової труби, з одного боку якої встановлюється система напуску реагентів на основі повітряного розпилювача, а з іншого проводиться видалення реагентів із зони реакції. На стрижні, закріпленому з боку розпилювача, в центральній частині труби встановлений підкладко-тримач із закріпленою на ньому термопарою. Центральна частина труби нагрівається за допомогою резистивного нагрівача, забезпечуючи задану температуру в зоні реакції [12].

З використанням цієї технології, плівки оксиду молібдену отримували за наступних умов: піроліз відбувався з використанням прекурсорів хлориду молібдену (MoCl_5) та гексакарбонілу молібдену (Mo(CO)_6) на підкладках, що нагрівались при 150 і 200 °C [13, 14], 250 – 400 °C [15], а також при 470 – 500 °C [16]. Швидкість подачі газу становила 18 $\text{см}^3/\text{хв}$ [15] та 50 $\text{см}^3/\text{хв}$ [16].

Загальний тиск становив 110 Па [16]. Час подачі спрею тривав від 1 до 5 хв [15]. Час осадження становив 15 хв [16] та 40 хв [14].

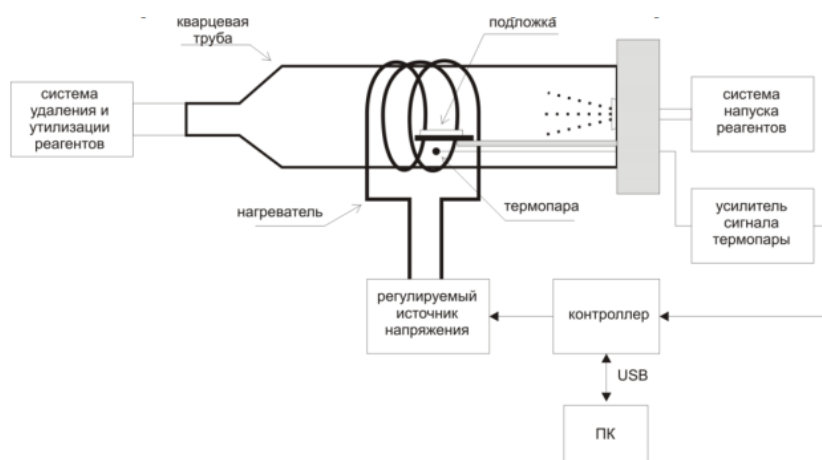


Рисунок 1.2 – Структурна схема технологічної установки спрею – піролізу [12]

Вакуумне випаровування. часто вакуумне випаровування тонких плівок розглядають як один процес, хоча правильно його розглядати як процес, що складається з трьох основних процесів, а саме: 1) перехід речовини з конденсованої фази, яка може бути твердою, або рідкою, в газоподібну фазу; 2) перенесення парів речовини в вакуумі від випарника до підкладки при низькому тиску; 3) конденсація парів речовини при досягненні їх підкладки.

Перша стадія процесу – у високовакуумній камері (тиск до $1,3 \cdot 10^{-4}$ Па) відбувається попередня відкачка, що реалізується форвакуумним насосом з подальшим використанням дифузійного насоса. Тиск контролюється за допомогою термопарного або іонізаційного вакуумметра.

Друга стадія процесу напilenня тонких плівок – перенесення молекул речовини від випарника до підкладки. Для підвищення відтворюваності, підкладки встановлюються на обертовий диск. При обертанні диску, підкладки по черзі і багаторазово проходять над випарником, за рахунок чого визначаються умови осадження для кожної підкладки.

Третьою стадією процесу напилення тонких плівок є стадія конденсації атомів і молекул речовини на поверхні підкладки. Цю стадію умовно можна розбити на два етапи: початковий етап – від моменту адсорбції перших атомів (молекул) на підкладку до моменту утворення суцільного покриття, і завершальний етап, на якому відбувається зростання плівки до заданої товщини.

Вакуумні установки для нанесення тонких плівок вакуумним осадження складаються з наступних основних елементів: джерела генерації потоку частинок; вакуумної системи, що забезпечує необхідні умови для проведення процесу; транспортно-позиціонуючих пристроїв, які забезпечують введення підкладок в зону нанесення плівок, і орієнтування оброблюваних поверхонь відносно потоку частинок матеріалу, що наноситься. Типова установка нанесення тонких плівок в вакуумі (рис.1.3) має каркас, на якому змонтовані вакуумна робоча камера з джерелом, тримач для підкладок з підкладками, а також система відкачування. Системи електроживлення та управління установкою, як правило, розташовані в окремих шафах. Робоча вакуумна камера являє собою циліндричний ковпак з нержавіючої сталі, який підйомним механізмом може підніматися вгору для доступу до пристроїв, що розташовані під ковпаком. В опущеному стані ковпак герметизується на базовій плиті ущільнюючої кільцевою прокладкою з вакуумної гуми. Кран служить для напуску в камеру повітря, а датчик – для вимірювання вакууму в її робочому просторі. Над джерелом, генеруючим потік частинок матеріалу, що наноситься, розташований тримач підкладок, на якому кріпляться підкладки з необхідною орієнтацією.

Процес нанесення тонких плівок в вакуумі складається з наступних основних операцій:

- установки і закріплення підкладок на тримач для підкладок при піднятому ковпаку:
- закриття (герметизації) робочої камери і відкачування її до необхідного вакууму;

- включення джерела, що створює атомарний (молекулярний) потік осаджуваної речовини;
- нанесення плівки певної товщини;
- виключення джерела потоку частинок, охолодження підкладок і напуску повітря в робочу камеру до атмосферного тиску;
- підйому ковпака і знімання оброблених підкладок з тримача підкладок.

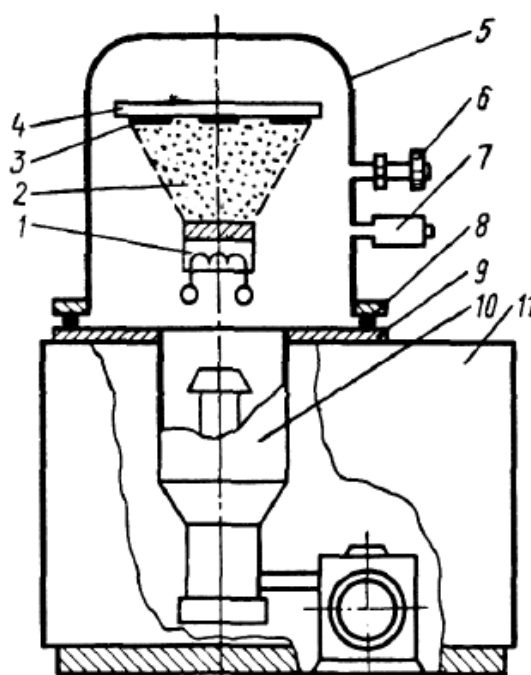


Рисунок 1.3 – Схема установки для нанесення плівок: 1 – джерело потоку частинок; 2 – потік частинок; 3 – підкладка; 4 – тримач підкладок; 5 – робоча вакуумна камера; 6 – кран напуску повітря; 7 – датчик зміни вакууму; 8 – кільцева гумова прокладка; 9 – базова плита; 10 – вакуумна відкачка; 11 – каркас [17]

У деяких випадках виконують додаткові операції (наприклад попередній нагрів підкладок). Ефективність процесу характеризується його продуктивністю, чистотою і рівномірністю товщини плівки [17].

Проаналізувавши експерименти з дослідження плівок оксиду молібдену, було виявлено, що з використанням даного методу нанесення плівок, плівки осаджувались зі швидкістю 0,1 нм/с [18-20]. В досліді [21] тиск у камері

становив $1,33 \cdot 10^{-7}$ Па, тоді як в [18] та [20] становив 10^{-4} Па та $8 \cdot 10^{-4}$ відповідно. В досліді [19] плівки осаджувались під різними тисками значення яких було в межах від $1,33 \cdot 10^{-6}$ до $1,33 \cdot 10^{-7}$ Па. Товщина плівок становила 3-200 нм [18-20].

Імпульсно-лазерне напилення. Імпульсне лазерне напилення – процес осадження на поверхні підкладки матеріалів утворених в ході взаємодії лазерного імпульсу з мішенню у вакуумній камері. Структура отриманих плівок може бути як аморфною, так і кристалічною. Завдяки варіації певних режимів лазерної абляції (зміна енергії лазерного імпульсу і розміру плями фокусування випромінювання на мішені) можна змінювати кінетичну енергію частинок від одиниць до декількох сотень електрон-вольт [22]. Спрощена схема лазерної установки зображена на рис. 1.4. Режим лазерного впливу, розміри установки і застосування супутніх пристроїв визначаються в залежності від поставленого завдання.

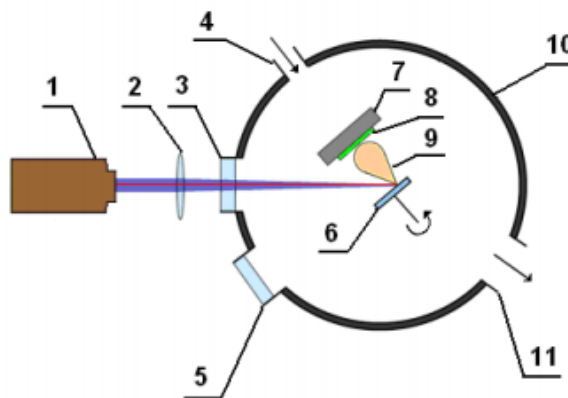


Рисунок 1.4 – Схема пристрою лазерної вакуумної установки: 1 – лазерна установка; 2 – лінза, що фокусує промінь; 3 – оптичний ілюмінатор; 4 – система вприскування газу; 5 – оглядове вікно; 6 – мішень; 7 – тримач для підкладки (з нагрівачем); 8 – підкладка; 9 – плазмовий факел; 10 – вакуумна камера; 11 – підключення вакуумного насоса [22]

Як засоби відкачування застосовуються безмасляні турбомолекулярні вакуумні насоси. Взаємодія високоенергетичного лазерного імпульсу з матеріалом мішені веде до утворення декількох продуктів. Серед них є не

тільки тверді мікрочастинки матеріалу мішені, але і нейтральні частинки, електрони, іони. Подальша траєкторія руху цих частинок, їх розподіл по енергіях, істотно мають залежність від інтенсивності, тривалості і частоти лазерних імпульсів, а також від тиску в робочій камері. При використанні невеликої потужності лазера матеріал мішені випаровується у вигляді вільних молекул, атомів і іонів, тобто над поверхнею утворюється слабка плазма, в даному випадку як правило темна, що не світиться. Цей процес часто називається лазерною десорбцією. У разі, коли потужність лазерного імпульсу буде вище порога режиму абляції, відбувається мікрровибух з утворенням кратера на поверхні мішені та світіння плазми. Весь процес лазерної абляції можна розділити на чотири стадії:

- 1) безпосередньо взаємодія лазерного випромінювання з мішенню тобто абляція матеріалу мішені і утворення плазми;
- 2) динаміка плазми – процес її розширення;
- 3) нанесення матеріалу на підкладку;
- 4) зростання плівки на поверхні підкладки.

Видалення атомів з мішені здійснюється випаровуванням маси речовини на її поверхню. Спостерігається первинна емісія електронів та іонів покриття. Процес випаровування за своєю природою є в основному термічним. Глибина проникнення лазерного випромінювання в цей момент залежить від його довжини хвилі, а також показника заломлення, пористості і морфології матеріалу мішені. У другій стадії плазма матеріалу розширюється паралельно нормалі поверхні мішені до підкладки завдяки кулонівському відштовхуванню. Від тиску у вакуумній камері залежить просторовий розподіл факела плазми. Форма факела залежить від часу і може бути описана двома стадіями: перша – струмінь плазми вузький і спрямований вперед від нормалі до поверхні, де практично не відбувається розсіювання і не порушується стехіометрія; друга – розширення плазмового факела. Стехіометрія плівки може визначатися подальшим розподілом абляційного матеріалу в факелі плазми. Основними перевагами методу лазерної абляції є:

- висока морфологічна однорідність сформованої плівки;
- висока швидкість напилення дозволяє отримувати плівки високого ступеня кристалічності;
- практично повна відсутність забруднень плівки компонентами матеріалів камери і інших пристроїв, завдяки малій ширині променя.

Недоліки методу: метод має труднощі, пов'язані з отриманням плівок, в складі яких є речовини, що слабо поглинають (деякі оксиди) або відбивають (деякі метали) лазерне випромінювання у видимій і близькій до інфрачервоної області спектра. Вагомим недоліком методу є низький коефіцієнт використання матеріалу мішені, оскільки його інтенсивне випаровування відбувається з вузької зони ерозії, яка визначається розміром фокальної плями, і завдяки цьому спостерігається невелика площа осадження. Утворення кратера в зоні ерозії впливає на просторовий кут розльоту речовини, завдяки цьому погіршується однорідність плівок як по товщині, так і за складом, відбувається псування мішені. Крім того, існує можливість забруднення плівки твердими частинками і краплями розплаву матеріалу мішені при високих швидкостях осадження [22].

Основними технологічними параметрами, що впливають на зростання, є:

- 1) параметри лазера: щільність енергії, довжина хвилі, тривалість імпульсу, частота повторення імпульсів. Ступінь іонізації абляційного матеріалу і стехіометрії плівки, а також швидкості осадження і зростання плівки мають залежність від зазначених параметрів;
- 2) шорсткість покриття залежить від температури підкладки;
- 3) відстань від підкладки до мішені;
- 4) тиск у вакуумній камері – від нього залежить морфологія, шорсткість покриття, стехіометрія поверхні.

Експериментально плівки оксиду молібдену отримували за наступних умов. Перед осадженням у камері підтримувався тиск $4 \cdot 10^{-4}$ Па. Осадження здійснювалось протягом 30 хв при температурі підкладки 973 К. Енергія лазера 70 мДж [23].

Плазмо-хімічне осадження. Плазмохімічне осадження дозволяє утворювати плівки при дуже низькій температурі. Це досягається за рахунок реакції між газами в тліючому розряді, що забезпечує основну кількість енергії, необхідної для протікання реакції. Хоча температура електронів в розряді може досягати 1050 °С, температура зразка зберігається в межах 100-400 °С. Даний метод часто називають плазмонним осадженням. В процесах плазмохімічного осадження підкладка розташовується на електроді, що нагрівається. Підкладка електрично з'єднана з корпусом камери. ВЧ-напруга подається до верхнього електрода, який обладнаний газовим розпилювачем для подачі та розподілу сумішей реакційних газів. При запаленні ємнісного розряду відбувається розкладання газової суміші на електрони, іони та активні радикали. Радикали і іони, що поступають на поверхню підкладки, вступають у поверхневу реакцію з утворенням аморфного або полікристалічного шару. Властивості та склад одержуваного шару контролюються складом газової суміші, температурою підкладки та умовами іонного бомбардування. Оптимальне співвідношення між тиском і газовим потоком через камеру підтримується системою стабілізації тиску з замком змінного перетину. Тиск процесу в системі PECVD звичайно лежить в діапазоні 66 до 133 Па. Особливістю методу плазмохімічного осадження (PECVD) є те, що він є гнучким і функціональним рішенням для високоякісного осадження широкого спектру матеріалів. Переваги PECVD-технологій: більш низька температура процесу порівняно з іншими методами, контроль стехіометрії плівки через параметри процесу, широкий діапазон осаджуваних матеріалів, включаючи SiO_x , SiN_x та SiO_xN_y для найрізноманітніших застосувань, таких як фотонні структури, пасивація, тверді маски та інші, осадження аморфного кремнію ($\alpha\text{-Si:H}$), осадження SiC [24].

Використання даного методу дозволяє отримувати плівки оксиду молібдену за наступних умов: радіо-частотний генератор працював з частотою 13,54 МГц та потужністю до 150 Вт. Швидкість подачі робочого газу лежала в діапазоні 1-50 $\text{см}^3/\text{хв}$. Прекурсор вводився в реактор через сопло поблизу підкладки. Загальний тиск при осадженні становив приблизно 1 Па,

використовуючи турбомолекулярний насос. Підкладка встановлювалась на резистивний нагрівач. Температура підкладки становила 200 °С. Підкладка була під негативною напругою 120 В для прискорення іонів плазми до поверхні [25].

1.2 Структура та стехіометричний склад тонких плівок оксиду молібдену

Структурні особливості. В роботі [7] на структурні властивості плівки впливала величина прикладеної напруги до підкладки під час осадження. Дифракційний аналіз плівок (рис. 1.5) показав, що плівки, які сформовані без прикладеної напруги, мають аморфну природу. При прикладанні напруги зміщення 90 В, утворені плівки характеризувались наявністю різних піків при $2\theta = 12,62^\circ$; $23,02^\circ$; $25,5^\circ$ та $38,9^\circ$, що відповідають орієнтації – (020), (011), (040) та (060). Такі плівки мають полікристалічну природу. Вибрані (020), (040) та (060) піки з високою інтенсивністю відповідають α -фазі MoO_3 , тоді як (011) пік з низькою інтенсивністю, відповідає β -фазі MoO_3 .

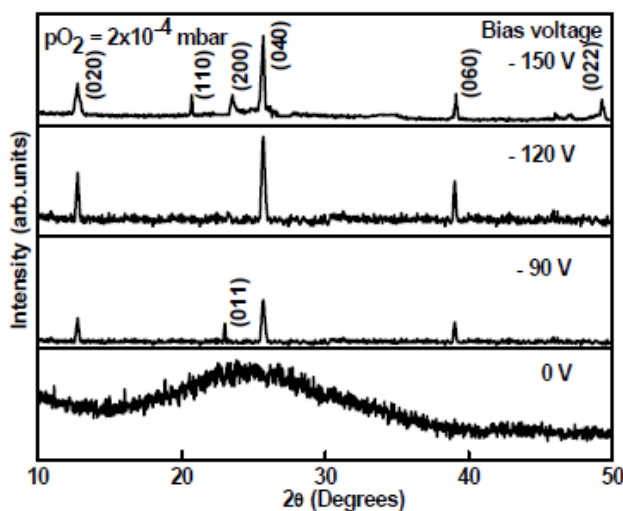


Рисунок 1.5 – Рентгенограма плівок MoO_3 , утворених при різних напругах зміщення підкладки [7]

Аморфні плівки можуть кристалізуватися в змішану фазу α - і β -фази MoO_3 , коли напруга збільшується до -90 В [7]. При напрузі -120 В, наявність (0k0) піків показала, що сформовані плівки були орторомбічними з шаруватою структурою α -фази MoO_3 . При 150 В дифракційна картина, що демонструвала

наявність піків (110), (200) та (022) разом з (0k0), показала полікристалічну природу з співіснуванням α - і β -фази MoO_3 [7]. Підвищення кристалічності з напругою можна пояснити прискореною взаємодією позитивних іонів у плазмі при нанесенні плівки на підкладку. Підкладка витісняє позитивні іони з високою енергією, посилює дифузію осаджених частинок і релаксація зростаючої поверхні, ймовірно, збільшується зіткненням прискорених позитивних іонів у плазмі. Тому прикладена напруга зміщення збільшує енергію позитивно заряджених частинок, що бомбардують підкладку.

В роботі [8, 25] на структурні властивості плівок впливала температура підкладок під час осадження. Тонкі плівки MoO_3 , нанесені при 200°C і нижче, мають аморфний характер. Це можна пояснити тим, що кристалізація та орієнтація кристалічної решітки оксиду молібдену не відбувається на підкладках при низьких температурах. Проте у плівок, що осаджувались при 300°C та 400°C спостерігалась кристалічна природа. Плівки демонстрували наявність моноклинної Mo_9O_{26} та орторомбічної MoO_3 структур. Також виявлено, що тонкі плівки після відпалу при температурі 300 і 400°C , демонструють наявність моноклинних та орторомбічних структур.

В роботі [9] на структурні властивості плівок впливав час осадження. Товщина отриманих плівок була 39, 80, 132 нм. Плівка 39 нм показувала наявність моноклинної фази β - MoO_3 при $2\theta = 26,36^\circ$ та гексагональної фази h - MoO_3 при $2\theta = 29,34^\circ$ та $56,3^\circ$ відповідно. Підвищуючи товщину плівки до 80 нм, спостерігаються однакові фази, крім піку при $2\theta = 56,3^\circ$. Для плівок оксиду молібдену товщиною більше 100 нм гексагональна фаза змінювалася на тетрагональну. Отже, фаза β - MoO_3 домінує при $2\theta \approx 26,3^\circ$. β -фаза посилюється, коли збільшується товщина плівки, тоді як h -фаза, як правило, модифікується з гексагональної структури в тетрагональну структуру при високій товщині (рис. 1.6). Дані плівки характеризуються наступним: 1) при малій товщині тонкої плівки (≤ 40 нм), β - MoO_3 утворюється поряд з h - MoO_3 ; 2) при проміжній товщині плівки ($40 \leq$ плівки товщиною ≤ 80 нм), структура кристалітів поліпшується, і фаза h - MoO_3 зменшується до одного піка, а t - MoO_2 починає

зростати за рахунок h-фази; 3) при товщині плівки вище 80 нм, β -фаза MoO_3 зміцнюється, а h-фаза зникає і замінюється t- MoO_2 -структурою.

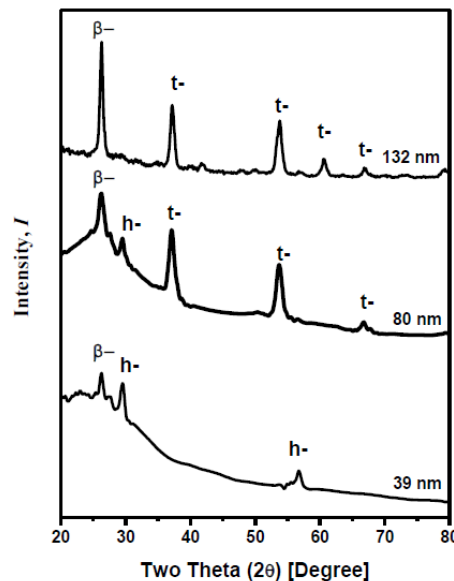


Рисунок 1.6 – Рентгенограма тонкої плівки MoO_x [9]

Шорсткість плівки в даному дослідженні сильно залежить від двох факторів:

- товщини плівки
- фази кристалічної плівки.

При більш низькій товщині плівки, де основна - гексагональна фаза - шорсткість плівки висока. При більшій товщині, тобто при 80 та 132 нм з тетрагональною структурою, шорсткість плівки зменшується з 1,42 до 1,05 нм. β -фаза також спостерігається у всіх плівках. При меншій товщині плівки утворюється гексагональна фаза і змінюється на тетрагональну фазу при більш високій товщині плівки. При збільшенні товщини плівки середні розміри для всіх можливих фаз зростають.

В роботах [27, 28] дифракційна картина плівок показувала аморфну природу цих плівок (рис. 1.8, 1.9). Проте дифракційні картини відпалених плівок при температурі 450°C протягом 4 год [27] та 350 ° C протягом 2 год [28], демонструють добре розвинуту кристалічну структуру з відбиваннями, які можуть бути віднесені до кристалічної орторомбічної структури MoO_3 . α -

MoO_3 при $2\theta = 12,6^\circ$, $25,8^\circ$ та $39,1^\circ$, що відповідали площинам (020), (040) та (060).

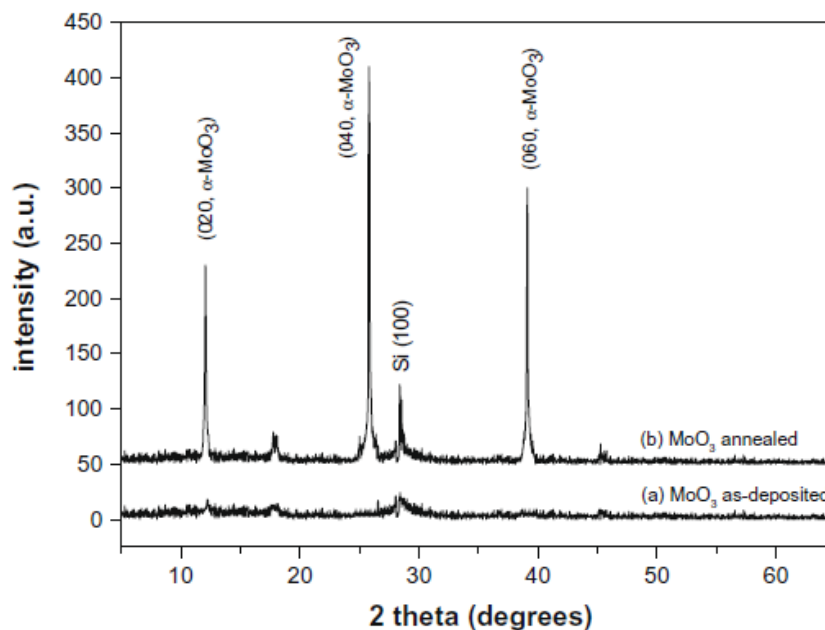


Рисунок 1.8 – Рентгенограма плівок MoO_3 (товщина 350 нм): (а) до і (б) після відпалу на повітрі при 450°C протягом 4 год [27]

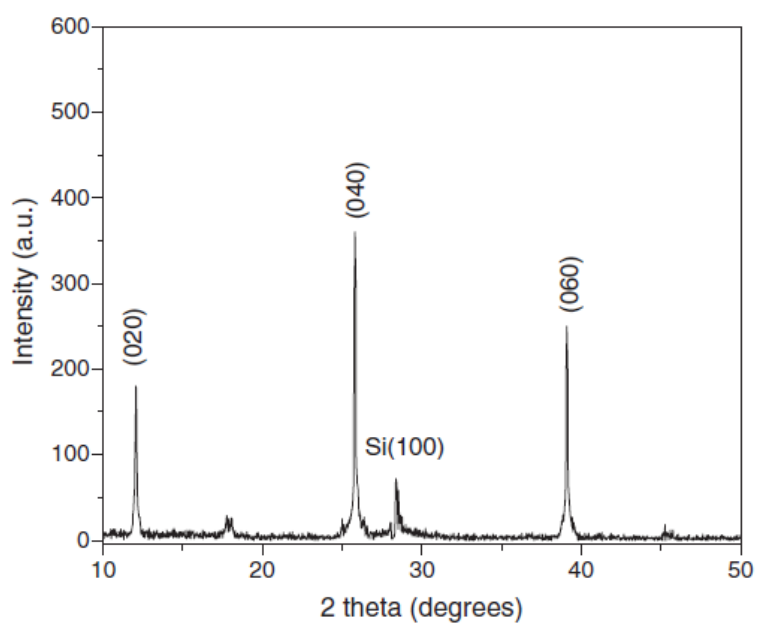


Рисунок 1.9 – Рентгенограма плівки MoO_3 (450 нм завтовшки) після відпалу на повітрі при 350°C протягом 2 год [28]

В роботі [29] в залежності від тиску у камері для плівок спостерігались різні структурні властивості.

До відпалу плівки, нанесені при тиску $6,7 \cdot 10^{-1}$ Па (рис. 1.10, а) і $1,3 \cdot 10^{-1}$ Па (рис. 1.10, б) були майже аморфними, незалежно від вмісту O_2 . Однак розпилення під дуже низьким тиском MoO_x плівки, $6,7 \cdot 10^{-2}$ Па (рис. 1.10, в) незалежно від вмісту O_2 здатні краще кристалізуватись, ніж ті, що розпилюються при нормальному тиску, що пояснюється тим, що іони характеризуються більшою енергією при нижчому тиску, і що кристалічна структура плівок сильно залежить від тиску розпилення.

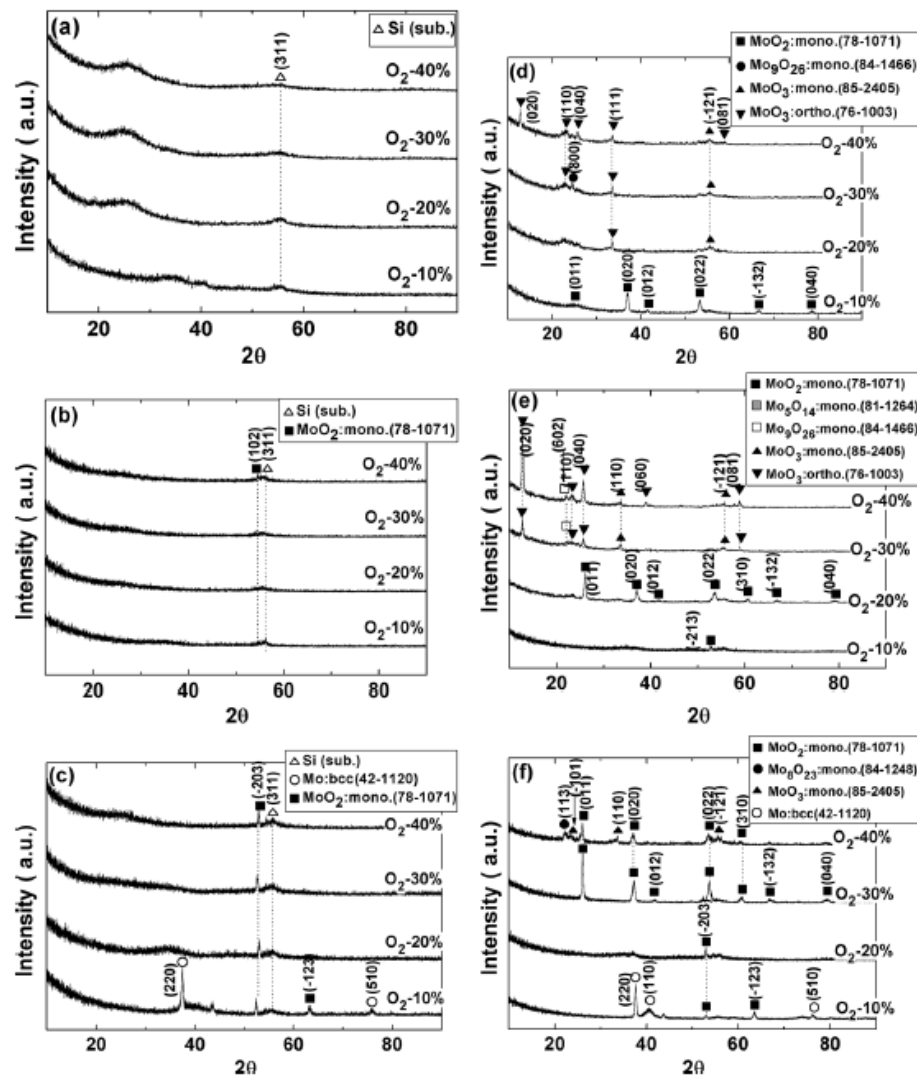


Рисунок 1.10 –Рентгенограми до і після відпалу плівок MoO_x при $6,7 \cdot 10^{-1}$ Па (а) та (г), при $1,3 \cdot 10^{-1}$ Па (б), (д) і $6,7 \cdot 10^{-2}$ Па (в) та (е), відповідно, при різному вмісті O_2 , 10, 20, 30 і 40% [29]

Після відпалу у атмосфері аргону при 450°C протягом 8 год у плівок MoO_x з'явилися кілька дифракційних піків, як показано на рис. 1.10, г і д, що вказує на те, що вони добре кристалізуються в процесі відпалу. Моноклинна фаза MoO_2 спостерігалася при вмісті O_2 в 10, 20 і 30%, та тиску розпилення – $6,7 \cdot 10^{-1}$ Па, $1,3 \cdot 10^{-1}$ Па та $6,7 \cdot 10^{-2}$ Па, відповідно, і положення моноклинних піків MoO_2 було майже однаковим. Однак інтенсивність піку зростає зі зменшенням тиску розпилення. Найсильніша інтенсивність піку спостерігалася у випадку тиску $6,7 \cdot 10^{-2}$ Па. Плівки при низькому тиску MoO_x , що осаджувались при високому вмісті O_2 , включають MoO_2 , MoO_3 ($\beta\text{-MoO}_3$) і тільки моноклинну структуру. При високих тисках ($6,7 \cdot 10^{-1}$ Па та $1,3 \cdot 10^{-1}$ Па) містять в основному орторомбічну фазу MoO_3 .

В роботі [10] структурні властивості плівок змінювались в залежності від парціального тиску кисню. Плівки вирощували при температурі підкладки 120 °C в атмосфері Ar / O_2 при середньому тиску 0,4 Па. На рис. 1.11 показано мікроскопічний знімок плівок оксиду молібдену. Виявлено, що плівка, яка вирощена в атмосфері чистого аргону мають чітко визначену структуру з ростом стовпчастих зерен у поперечному перерізі та плоскою, пластинчастою формою зерен на поверхні (рис. 1.11, а). Поступово збільшуючи парціальний тиск кисню спостерігались наступні зміни. Структура плівки, яка вирощена при $p(\text{O}_2) = 28\%$ від середнього тиску має безструктурний вигляд (рис. 1.11, б), тоді як при $p(\text{O}_2) = 39\%$ від середнього тиску чітко видно островки та кластери на поверхні плівки (рис. 1.11, в). У випадку плівки, вирощеної при $p(\text{O}_2) = 48\%$ від середнього тиску (рис. 1.11, г), зображення поперечного перерізу показує, плівка має щільну стовпчасту структуру. Плівка, нанесена при $p(\text{O}_2) = 74\%$ від середнього тиску (рис. 1.11, д) ілюструє існування різної форми і горизонтально вирівняних плоских кристалів. Деякі з них є голкоподібними. Дві плівки, нанесені при найвищому парціальному тиску кисню, мають дуже подібні структури (рис. 1.1, е та рис. 1.11, є). Їхні поверхні характеризуються плоскими та лускатими зернами з орієнтаціями, що паралельні поверхні, і їх поперечні перерізи показують, що плівка має щільну стовпчасту структуру [10].

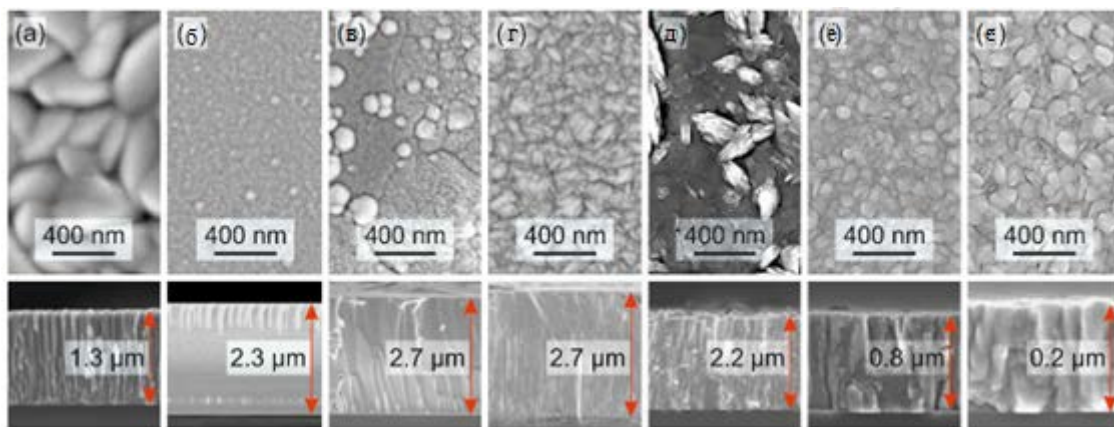


Рисунок 1.11 – Зображення скануючого електронного мікроскопу синтезованих тонких плівок MoO_x в залежності від парціального тиску кисню: а) 0%, б) 28%, в) 39%, г) 48%, д) 74%, е) 90% і є) 100% від середнього тиску [10]

На рис. 1.12 показані рентгенограми плівок. Аналіз профілів показав, що плівка, яка вирощена при $p(\text{O}_2) = 0\%$, показує відцентровану кубічну структуру. При низькому парціальному тиску кисню ($p(\text{O}_2) = 28\%$), плівка має аморфну структуру. З подальшим збільшенням $p(\text{O}_2)$ до 48% розвивається чітко визначена кристалічна структура, в якій переважає моноклинна структура MoO_2 . Крім того, у цих плівках присутні сліди орторомбічної Mo_4O_{11} . Перевищення парціального тиску кисню вище 50% призводить до утворення структури, в якій переважає орторомбічна структура $\alpha\text{-MoO}_3$ з фракціями моноклинної $\beta\text{-MoO}_3$, а також триклинної Mo_9O_{26} . Серед цих плівок, плівка MoO_x , що осаджується при $p(\text{O}_2) = 74\%$, виявляє більш високий ступінь кристалічності [10].

Хімічний склад. Фотоелектронний процес є прямим свідченням взаємодії фотона з атомом і є основою одного з головних інструментів дослідження матеріалів – фотоелектронної спектроскопії. Існують два різновиди методу: ультрафіолетова фотоелектронна спектроскопія (УФЕС), коли на досліджуваний зразок падає ультрафіолетове випромінювання, і рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФЕС), коли використовується рентгенівське випромінювання. Енергетичний діапазон простирається від 10

еВ, що близько до енергії зв'язку електрона в атомі водню (13,6 еВ), до енергій близько 0,1 МеВ. При цих енергіях фотони можуть, проникаючи в тверде тіло, взаємодіють з електронами внутрішніх оболонок [30].

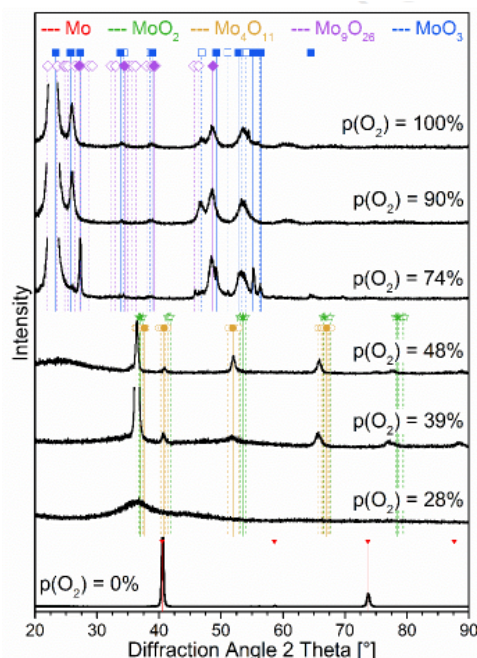


Рисунок 1.12 – Рентгенограма синтезованих тонких плівок MoO_x з різним парціальним тиском кисню [10]

В роботі [7] енергетичні рівні та стани окислення плівок оксиду молібдену були проаналізовані за допомогою РФЕС. Спектри пари $\text{Mo } 3d$, що визначені в діапазоні енергії зв'язку 228-240 еВ плівок MoO_3 , сформованих при прикладанні різних напруг до підкладок показані на рис.1.13. Пік, що спостерігався приблизно при 531 еВ, був обумовлений енергетичним рівнем оксигена 1s, а пара на 412 і 395 еВ – $\text{Mo } 3p_{1/2}$ та $\text{Mo } 3p_{3/2}$, відповідно. Піки, розташовані на рівні 232 та 235 еВ, відповідають парі $\text{Mo } 3d$. Піки, що спостерігались при 65 та 35 еВ, були основними рівнями $\text{Mo } 4s$ та $\text{Mo } 4p$ відповідно. Піки, розташовані приблизно на 22, 7 та 5 еВ, були пов'язані з енергією зв'язування $\text{O } 2s$, $\text{O } 2p$ та $\text{Mo } 4p$ відповідно.

Плівки, утворені без прикладеної напруги, містять енергію зв'язку 232,44 та 235,58 еВ, де основні рівні $\text{Mo } 3d_{5/2}$ і $\text{Mo } 3d_{3/2}$ відповідно.

Деконволюція асиметричних піків призвела до додаткових піків при 231,23 і 234,38 еВ у відповідно $\text{Mo } 3d_{5/2}$ і $\text{Mo } 3d_{3/2}$ у стані окислення Mo^{5+} разом з Mo^{6+} . Вона показала, що плівки, утворені під об'єктивним станом, були субстехіометричними з наявністю змішаної фази MoO_3 і MoO_{3-x} . Плівки, утворені при напрузі зміщення 90 В, спектри також демонстрували асиметричні піки $\text{Mo } 3d_{5/2}$ і $\text{Mo } 3d_{3/2}$ при енергії зв'язку 232,65 та 235,83 еВ відповідно. При збільшенні напруги зміщення до 120 В, спостерігались симетричні піки $\text{Mo } 3d_{5/2}$ і $\text{Mo } 3d_{3/2}$ з енергією зв'язку 232,75 і 235,94 еВ відповідно, що є характеристикою Mo^{6+} стану окислення MoO_3 . При 150 В, піки енергетичних зв'язків показали змішану фазу MoO_3 і MoO_{3-x} [7]. Рівень осей O 1s також змістився на бік з нижчим рівнем енергетичних зв'язків 530,29 до 530,05 еВ з збільшенням напруги зміщення від 0 до 120 В відповідно, після чого збільшено до 530,18 еВ при більш високій напрузі зміщення підкладки - 150 В. Це показало, що плівки, що утворюються при напрузі зміщення 120 В, є однофазними з існуванням Mo^{6+} стану окислення MoO_3 [7].

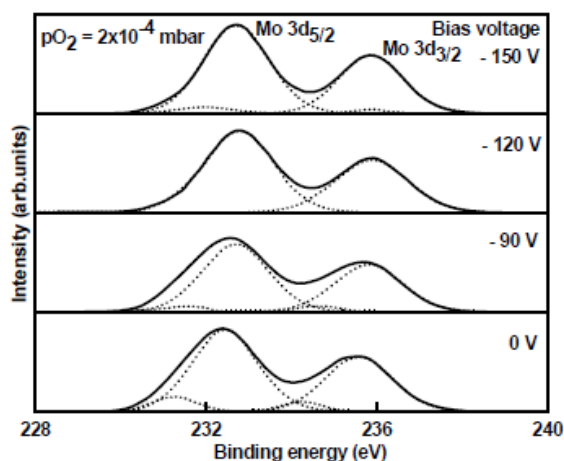


Рисунок 1.13 – РФЕС плівок MoO_3 , сформованих при прикладенні різної напруги до підкладки [7]

В роботі [8] спектри РФЕС тонких плівок MoO_3 , нанесених на кремнієві підкладки при температурах 100, 300 і 400°C, що наведені на рис. 1.14

показали, що енергія зв'язку Мо 3d при 300°C переходить на нижчу енергію приблизно на 0,2 еВ у порівнянні МоО₃, який осаджений при 100 і 400°C за рахунок електростатичної зарядки зразка. Спектр основного рівня складається з двох піків, розташованих на рівні $232,6 \pm 0,2$ еВ та $235,8 \pm 0,2$ еВ, що відповідає орбіталі Мо 3d_{3/2} та Мо 3d_{5/2}. На рис. 1.15 показано, що спектр основного рівня МоО₃, що осаджувався при 100°C, складається з двох ідеальних піків, розташованих на 233,1 та 236,3 еВ, що ілюструє наявність лише окислювального стану Мо⁶⁺ через низьку концентрацію вакансій О або повну реакцію між Мо і О₂ [8].

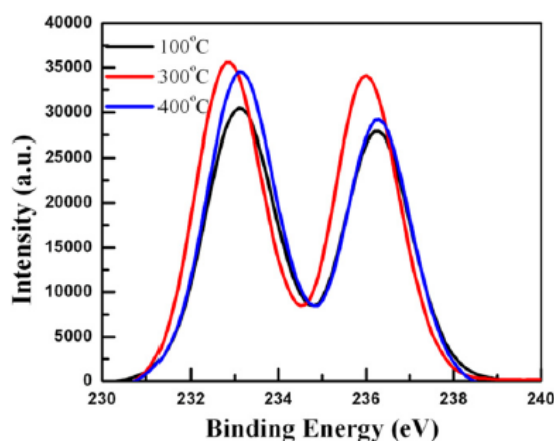


Рисунок 1.14 – РФЕС плівок оксиду молібдену при температурах осадження 100°C, 300°C і 400°C, відповідно [8]

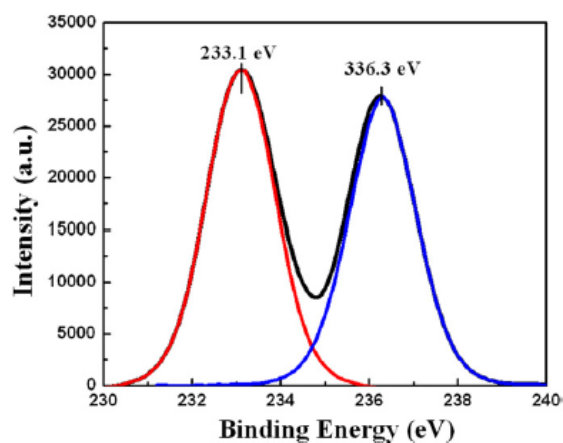


Рисунок 1.15 – РФЕС плівки МоО₃, що показують наявність окислювального стану Мо⁶⁺ [8]

В роботі [27] РФЕС плівок оксиду молібдену проводили в діапазоні енергій зв'язку 0-1000 еВ. На рис. 1.16 представлений РФЕС аналіз в тонких плівок MoO_x (на поверхні Si (100)), підготовлених в оптимальних умовах у фотолізі. В спектрі спостерігаються лише внески Mo , O та C . Виявлений вуглець на осадженій плівці, ймовірно, є наслідком поверхневого забруднення, а не неефективним фотолізом [27]. Спін-орбітальне розщепленням рівнів $\text{Mo } 3d$ приводить до утворення рівнів $\text{Mo } 3d_{5/2}$ та $\text{Mo } 3d_{3/2}$ з енергетичним відділенням 3,2 еВ. Енергія зв'язування рівнів $\text{Mo } 3d_{3/2}$ та $\text{Mo } 3d_{5/2}$ спостерігається відповідно 235,3 та 232,1 еВ відповідно. Значення близькі до стандартних значень для іонів Mo^{6+} ($\text{Mo } 3d_{5/2} = 232,5 \pm 0,2$ та $\text{Mo } 3d_{3/2} = 235,7 \pm 0,2$). Ретельне вивчення $\text{Mo } 3d$ рівнів показує наявність сильного збігу спектра, що означає існування іонів Mo з різними валентними станами. У спектрах на додачу до характерного закономірності іонів Mo^{6+} отримано чіткі рівні енергії зв'язку 231,5 еВ для рівня $\text{Mo } 3d_{5/2}$ та 234,6 еВ для рівня $\text{Mo } 3d_{3/2}$. Невеликий зсув у положеннях піку в районі нижчої енергії, що вказує на те, що плівки нестехіометричні MoO_{3-x} , де x - мала частка [27]. Аналіз РФЕС також проводили в зразках, відпалених при температурі 450°C протягом 4 годин у безперервному потоці синтетичного повітря, щоб визначити композицію плівок.

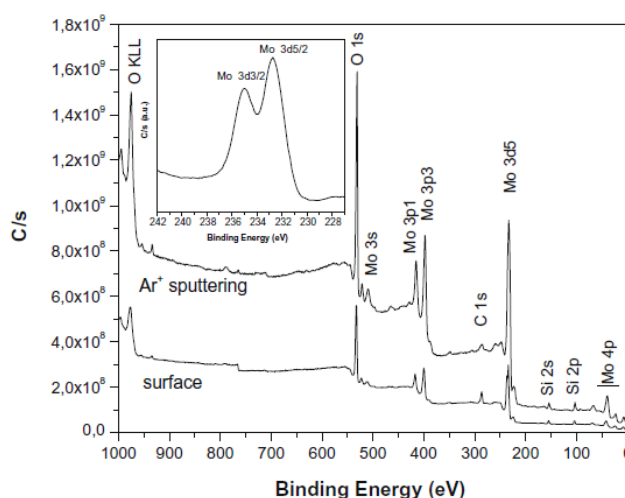


Рисунок 1.16 – РФЕС свіжоосадженої тонкої плівки MoO_x

Вставка: $\text{Mo } 3d$ вершини в області 230-240 еВ [27]

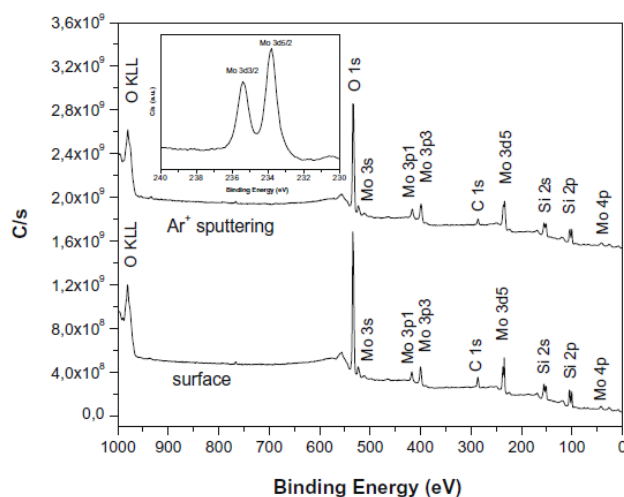


Рисунок 1.17 – РФЕС плівок MoO_x , відпалених при 450°C протягом 4 год.

Вставка: Mo 3d вершини в області 230-240 eV [27]

На рис. 1.17 представлений РФЕС відпалених зразків. Рівень ядра складається з двох ідеальних гауссових піків, розташованих на рівні 232,5 та 235,6 eV. Ці піки обумовлені орбітами Mo 3d рівнів, що відповідають $3d_{5/2}$ і $3d_{3/2}$, в яких 3d енергетичним відділенням на 3,2 eV. Потенційні положення та відокремлення енергії добре узгоджуються з даними, отриманими для плівок MoO_3 , і остаточно визначають, що у кристалічних плівках Mo присутня переважно у стані Mo^{6+} . Отже, при відпалі в повітрі, плівки MoO_{3-x} не тільки кристалізуються, але й стають майже стехіометричними, при співвідношенні $\text{O}/\text{Mo } 2,95 \pm 0,05$. На рис. 1.18 крива 1 показує три смуги поглинання при 340, 580 і 828 cm^{-1} . Діапазон 340 cm^{-1} можна віднести до режиму згину груп $\text{O}-\text{Mo}_3$ [9], пік якого також з'являється при спектрах відновлених зразків 200 і 300 $^\circ\text{C}$ (трохи зсунуті). Смуга поглинання при 580 cm^{-1} прив'язана до згинаючих коливань зв'язків $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$. Вважається, що основна широка смуга поглинання, яка представлена в 828 cm^{-1} , пов'язана з вібрацією розтягування ms ($\text{O}-\text{Mo}-\text{O}$). Після процедур відпалу ІЧ-спектри тонких плівок демонструють подібні смуги поглинання з деякими цікавими відмінностями. 200 $^\circ\text{C}$ відпалений зразок має більш широку смугу поглинання з центром приблизно 800 cm^{-1} (рис. 1.18, крива 2), ніж інші спектри. Це, здається, перекривання різних смуг, що можна

пояснити вібраціями розтягування $\nu_{O=Mo}$ та ν_{O-Mo_2} . Спектр MoO_3 , оброблений при $400^\circ C$, представляє лише головну смугу поглинання при 834 cm^{-1} .

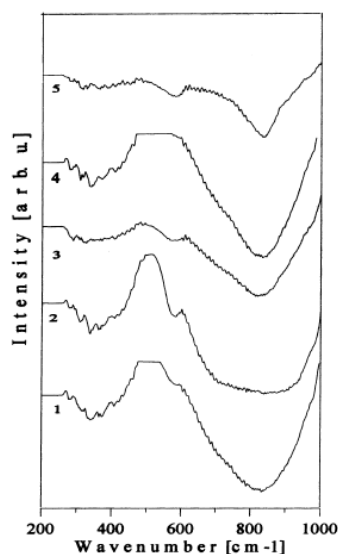


Рисунок 1.18 – ІЧ-спектри плівок CVD MoO_3 , нанесених за температури $200^\circ C$. Крива 1 – свіжоосаджений зразок, крива 2 – відпалений при $200^\circ C$, крива 3 – відпалений при $300^\circ C$, крива 4 – відпалений при $400^\circ C$ та крива 5 – відпалений при $500^\circ C$ [14]

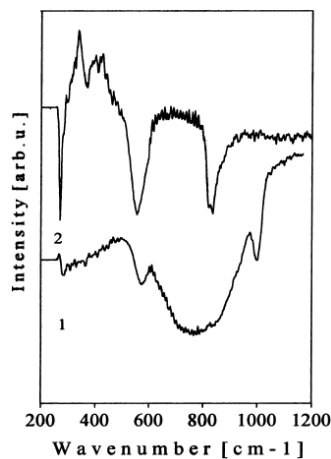


Рисунок 1.19 – ІЧ-спектри плівок MoO_3 , нанесених при температурі підкладки $150^\circ C$. Крива 1 – свіжоосаджений зразок, а крива 2 – відпалений при $300^\circ C$ [14]

На рис. 1.19 представлені ІЧ-спектри CVD-плівок, отриманих при температурі осадження $150^\circ C$. Дані спектри наводяться для свіжоосадженої

плівки (рис. 1.19, крива 1) та після відпалу при температурі 300°C (крива 2, рис. 1.19). Спектр для нанесеного покриття має зони поглинання при 1001, 760, 571, 279 см^{-1} . Основна смуга поглинання розташована при 760 см^{-1} і обумовлена режимом розтягування вібрації зв'язків Мо-О. Основна смуга значно зсунута у порівнянні зі спектрами зразків, що осаджуються при високій температурі підкладки. Пік 1001 см^{-1} пов'язаний з вібрацією розтягування $\nu_{\text{O}=\text{Mo}}$, що є характерною рисою існування фази $\alpha\text{-MoO}_3$. Пік 571 см^{-1} , який з'явився у всіх видах зразків, пов'язаний з Мо-О-Мо. Смуга поглинання при 270 см^{-1} обумовлена режимами деформації. Після відпалу 300°C, смуга при 760 см^{-1} розподіляється на дві смуги поглинання при 834 та 553 см^{-1} , які призначаються для зв'язування Мо=О та деформуючої вібрації зв'язків Мо-О-Мо відповідно. А нова смуга, що з'являється при 367 см^{-1} , обумовлена наявністю О-Мо₃ групи. При найвищій температурі відпалу (500°C, не показана тут), розщеплення не спостерігається, і є основна смуга поглинання близько 770 см^{-1} .

В роботі [31] РФЕС плівок МоО₃ осаджених при $p(\text{O}_2) = 62.3\%$ від загального тиску в $1,3 \cdot 10^{-4}$ Па та при температурі 445°C, що представлені на рис. 1.20, виявив, що Мо 3d пара чітко визначаються при спін-орбітальному розщепленні 3,19 еВ. Обидва піки Мо 3d_{5/2} та Мо 3d_{3/2} демонструють слабкий, але виражений внесок від нижчої енергії зв'язку. Тому компонентний аналіз виконувався, розглядаючи пік як суперпозицію двох пар, зсунутих по енергії, але з однаковим відношенням інтенсивностей компонентів і спін-орбітальних розщеплень. Апроксимація піків показує, що домінуюча по інтенсивності Мо 3d_{5/2} компонента розташована при 232,51 еВ, а мала компонента інтенсивності – при 231,17 еВ. В результаті домінуюча компонента з повною шириною на половині максимуму (FWHM) 1,19 еВ, який є допустимим для оксидних кристалів, позиціонується при енергії зв'язку 530,39 еВ, а плече описується малою складовою інтенсивності з FWHM 1,95 еВ при 531,88 еВ.

Інтенсивність малої компоненти становить 17% від загальної інтенсивності діапазону О 1s. Отже, компонента на 530,39 еВ пов'язана з об'ємними кисневими компонентами, а компонента при 531,88 еВ пов'язана з

поглинутими різновидами. Проте частка енергії зв'язку інтенсивності Mo 3d_{5/2} піку (231,17 еВ) потрапляє в діапазон енергії зв'язку 231,5 – 231,3 еВ, що пов'язано з Mo⁵⁺. Таким чином, компонента на 231,17 еВ для напилених плівок відповідає Mo⁵⁺. У вирощених плівках використовуються характерні піки РФЕС енергій зв'язку, обумовлені рівнем Mo 3d та кисню (O) 1s. Важливими спостереженнями, отриманими з даних РФЕС представлених на рис. 1.20 (б), є наступні: 1) Mo 3d рівні та лінії O1s досить широкі для плівок, вирощених за нижчих температур, 2) Mo 3d рівні Mo 3d_{5/2} та Mo 3d_{3/2} розділені на 3,1 еВ. В температурних межах від 100 до 400°C, спостерігається зміна рівня пікового положення в бік нижньої енергії зв'язку. Ці спостереження характеризують плівки оксиду молібдену, вирощені при температурі 400°C, що містять Mo у своєму найвищому стані окислення Mo⁶⁺. Ці результати дозволяють стверджувати, що в плівках, вирощених при температурі близько при 400°C, формується майже стехіометрична фаза MoO₃. Аналіз РФЕС Mo⁶⁺ у плівок, вирощених при 200 – 400°C, дозволяють вважати, що реакція газової фази плазми, виробленої лазером, ефективна в цьому діапазоні при pO₂ = 13.3 Па.

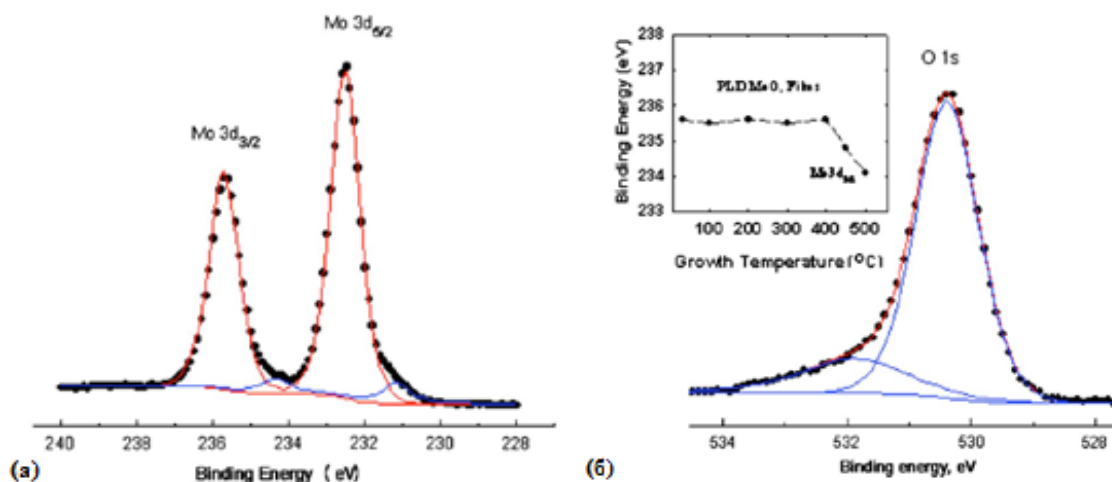


Рисунок 1.20 – РФЕС Mo 3d і O 1s в плівках MoO₃, нанесених методом розпилення при 445°C та парціальному тиску кисню 62,3% [31]

Mo 3d пара 3d_{5/2} і 3d_{3/2} зі спин-орбітальним розщепленням 3,19 еВ і слабкими плечовими вкладками на нижньому боці енергії зв'язку показані на

верхній панелі: а) рівень ядра O 1s показаний на нижній панелі, б) домінуюча компонента, розташована на рівні 530,39 еВ разом з невеликим плечем інтенсивності 531,88 еВ. Вставка показує зміну Mo 3d_{3/2} з для плівок MoO₃. Зменшення енергії зв'язку Mo Mo3d_{3/2} при 400°C пояснюється утворенням нестехіометричних і / або вторинних фаз [31].

1.3 Електричні, фотоелектричні та оптичні властивості тонких плівок оксиду Мо

Електричні властивості. В роботі [7] плівка, утворена при 0 В, показала найбільшу електропровідність $3,6 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ через наявність вакансій іонів кисню. Електропровідність плівок знизилась до $4,5 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ зі збільшенням напруги зміщення, що була прикладена до підкладки (до 120 В). Зниження електропровідності з підвищенням напруги зміщення було обумовлено частковим заповненням вакансій іонами кисню. Плівки, утворені при високій напрузі зміщення (до 150 В), свідчать про незначне збільшення електропровідності до $6,5 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ завдяки збільшенню вакансій іонів, що утворюються при частковій дисоціації елементів. На рис. 1.21 представлена тенденція зміни електропровідності від прикладеної напруги до підкладки.

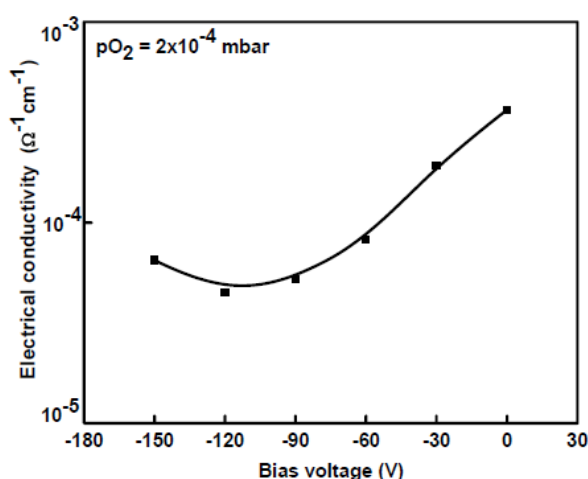


Рисунок 1.21 – Електропровідність плівок MoO₃, утворених при різних напругах зміщення підкладки [7]

В роботі [8] плівки MoO_3 осаджувався при різних температурах підкладки від 100°C до 400°C . Час росту плівок був приблизно однаковий, близько 40 хв. Встановлено, що швидкість росту плівок окису молібдену майже лінійно збільшується з підвищенням температури підкладки, крім 300°C . Питомий опір плівок MoO_3 зменшується зі збільшенням температури підкладки. Тонкі плівки мають менший опір при 400°C , що вказує на напівпровідникову природу плівок, це також може бути пов'язано з тепловим збудженням, домішками і дефектами решітки. Коефіцієнт питомого опору плівок MoO_3 збільшується з $2,6 \cdot 10^5$ до $2,7 \cdot 10^6$ Ом·см із зменшенням температури підкладки від 400 до 300°C .

Фотоелектричні властивості. Плівки MoO_3 , нанесені магнетронним розпиленням, цілком підходять для виготовлення сонячних елементів, як електронно-блокувальний і дірко-селективний шар. На рис. 1.22 представлені ВАХ для сонячних батарей на основі MoO_3 . Результати дослідження представлені у табл.1.1. Як видно, форма ВАХ стає більш розтягнутою, при цьому J_{SC} збільшується з $8,51$ до $9,50$ mA cm^{-2} зі зменшенням температури підкладки від 400 до 100°C [8].

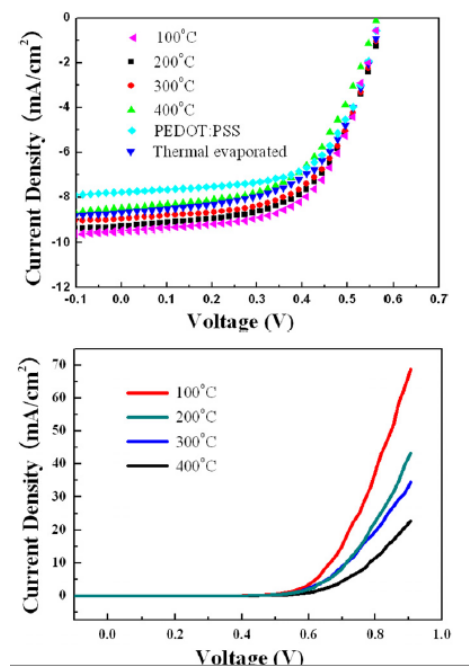
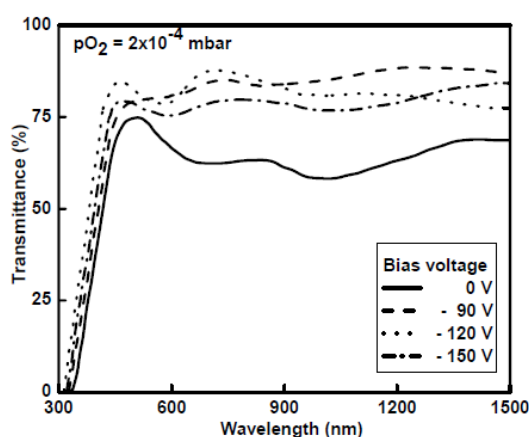


Рисунок 1.22 – ВАХ приладів на основі MoO_3 [8]

Таблиця 1.1 Характеристики приладів в залежності від параметрів осадження

T (°C)	100	200	300	400
E_g (eV)	3.67 ± 0.01	3.64 ± 0.01	3.72 ± 0.01	3.82 ± 0.01
ρ (Ω cm)	4.8×10^6	8.1×10^6	2.7×10^6	2.6×10^5
Growth rate (nm min^{-1})	6.25	7.75	10	9.25
J_{SC} (mA cm^{-2})	9.50	9.31	8.98	8.51
PCE (%)	3.27	3.12	2.95	2.71

Оптичні властивості. В роботі [7] оптичне пропускання плівок, утворених при 0 В, було низьким. Оптичне пропускання плівок збільшувалося зі збільшенням напруги зміщення. Низький рівень оптичного пропускання при низькій напрузі зміщення пояснюється вакансіями іонів кисню. Внаслідок підняття напруги до - 120 В, щільність центрів розсіювання молібдену зменшилася за рахунок збільшення оптичного пропускання. Подальше збільшення напруги зміщення до - 150 В, призводить до зменшення пропускання, що відбувалося завдяки вакансіям іонів кисню. З рис. 1.23 видно, що різке поглинання краю спостерігалось близько 400 нм у всіх плівках. Збільшення напруги зміщення до - 120 В призводить до зміщення краю оптичного поглинання, після чого він дещо зміщується у бік більшої довжини хвилі.

Рисунок 1.23 – Спектр оптичного пропускання плівок MoO_3 при різних напругах зміщення [7]

Заборонена зона плівок, утворених при 0 В, становила 3,03 еВ. Заборонена зона (33) плівок збільшилась до 3.22 еВ зі збільшенням напруги

зміщення до - 120 В. Подальше збільшення напруги зміщення до - 150 В призвело до зменшення ЗЗ. до 3,18 еВ за рахунок створення вільних місць іонів кисню у плівках. З рис. 1.24 видно, що коефіцієнт заломлення плівок був високим при підвищеній енергії фотонів. Він зменшувався зі збільшенням енергії фотонів у плівці. Коефіцієнт заломлення плівок (при довжині хвилі 500 нм) збільшився з 2,03 до 2,13 при збільшенні напруги зміщення підкладки від 0 до 120 В за рахунок підвищення кристалічності та щільності упаковки плівок.

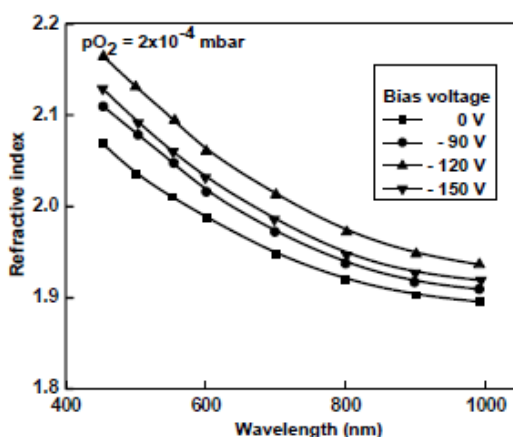


Рисунок 1.24 – Спектральна залежність коефіцієнту заломлення тонких плівок оксиду молібдену при різних напругах зміщення [7]

Подальше збільшення напруги зміщення до - 150 В призвело до того, що коефіцієнт заломлення знизився до 2,09 завдяки утворенню вакансій іонів кисню.

В роботі [8] оптичні властивості плівок оксиду молібдену досліджувались в залежності від температури осадження. На рис. 1.25 представлені спектри пропускання тонких плівок MoO_3 . Товщини плівок окису молібдену, нанесених на підкладки при температурах 100°C, 200°C, 300°C і 400°C, складають відповідно 250 нм, 310 нм, 400 нм та 370 нм. Плівки, нанесені за нижчих температур, є відносно більш тонкими, а їх пропускання відносно вищим за того самого часу осадження. Ширина ЗЗ становить 3.67 ± 0.01 eV, 3.64 ± 0.01 eV, 3.72 ± 0.01 eV і 3.82 ± 0.01 eV для плівок, що осаджуються при

100°C, 200°C, 300°C і 400°C, залежно від структурних, морфологічних властивостей та дефектів кристала. Ширина ЗЗ, розрахована за даними поглинання, варіює від 3,64 еВ до 3,82 еВ. Ширина зони збільшується зі збільшенням температури підкладки, що може бути пов'язано зі зменшенням дефіциту кисню.

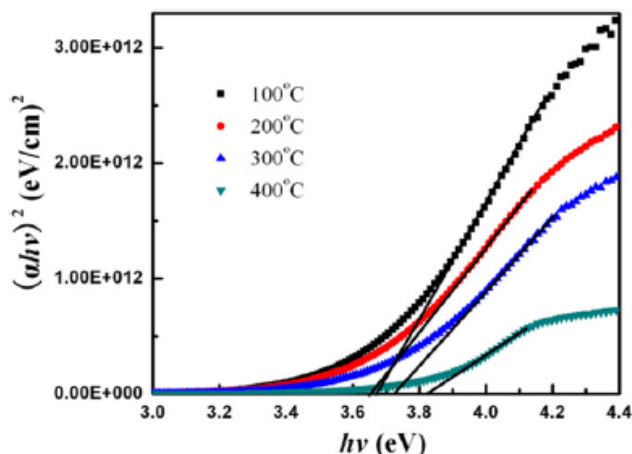


Рисунок 1.25 – Залежність $(\alpha h\nu)^2$ від $h\nu$ для тонких плівок молібденового оксиду, нанесених на різних температурах [8]

Невелика різниця між двома ЗЗ ($3,67 \pm 0,01$ еВ, $3,64 \pm 0,01$ еВ), ймовірно, пов'язана з тією ж аморфною фазою [8]. Отже, значення енергетичних значень оптичної зони плівок MoO_3 збільшується з 3,67 до 3,82 еВ з підвищенням температури підкладки від 100 до 400°C.

1.4 Електро- та фотохромний ефекти в тонких плівках MoO_x

Найбільш сприятливими умовами для вивчення фотохромних явищ є те, що зразки повинні бути аморфними, нестехіометричними, а енергія ультрафіолетового випромінювання повинна бути більшою за ЗЗ досліджуваного зразка [15].

Фотохромний ефект. В роботі [11] для вивчення фотохромної поведінки плівки піддавали впливу ультрафіолетового випромінювання (УФ). РФЕС, раманівські спектри і оптичні спектри плівок, опромінених в УФ, описані нижче. Основна мета полягала в тому, щоб відстежувати зміни в ступені окислення Мо в залежності від опромінення і корелювати ці зміни зі зміною кольору. Спектри пропускання до і після 3 год УФ-опромінення для плівок показані на рис. 1.26.

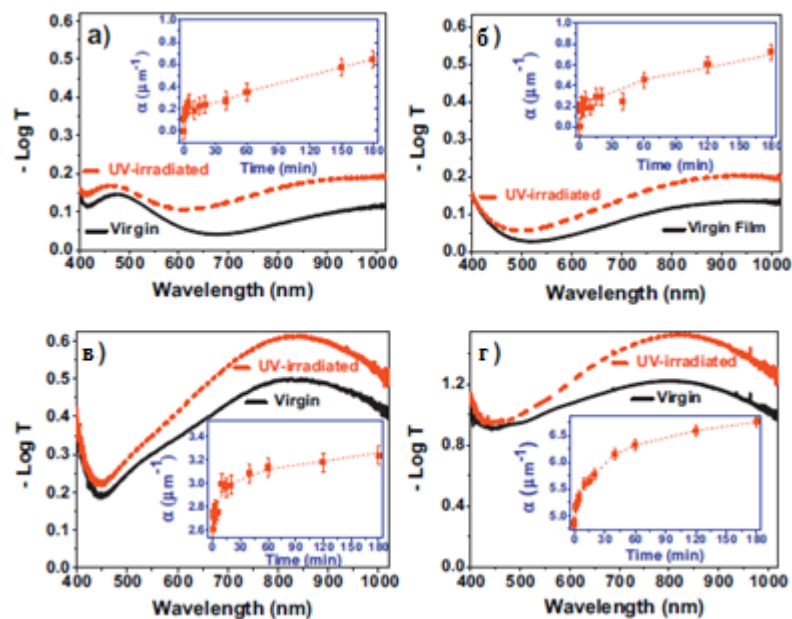


Рисунок 1.26 – Спектри пропускання до і після 3 год УФ-опромінення на скляних підкладках [11]

На вставках показано відповідну кінетику зміни максимального коефіцієнту поглинання під час УФ опромінення. Найбільша зміна поглинання спостерігалась для плівки, спектр якої наведено на рис.1.26, г. Коефіцієнти поглинання для всіх плівок показують початкове швидке зростання протягом першої хвилини опромінення. Потім для плівок, спектр яких наведено на рис.1.26, а – в, коефіцієнти поглинання продовжують збільшуватися з набагато повільнішою швидкістю. Однак для плівки, спектр якої наведено на рис.1.26, г, поглинання продовжує збільшуватися і насичується тільки після приблизно 1 год УФ-опромінення. Зміщення положення піку спектрів пропускання при

ультрафіолетовому опроміненні для всіх плівок представлені на рис. 1.27. Для перших трьох плівок зміна положення піків відносно невелика і може пояснюватись інтерференцією.

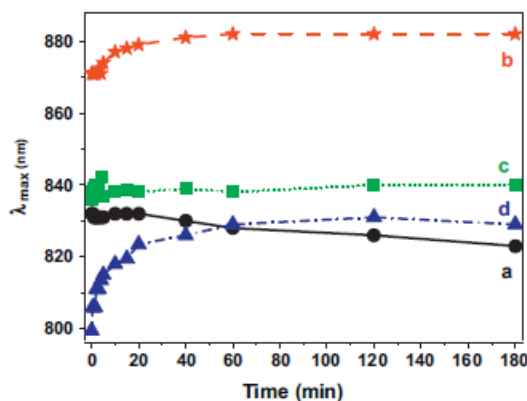


Рисунок 1.27 – Зміщення положення піку спектрів пропускання плівок при опроміненні ультрафіолетом з часом [11]

Для плівки, спектр якої наведено на рис.1.26, г, інтерференція повинна бути незначною через відносно високу абсорбцію. Положення піку для спектра пропускання цієї плівки значно змінюється на більш довгих довжинах хвилі і є найбільшим у порівнянні з іншими плівками. Це може вказувати на те, що забарвлення плівки відмінне від забарвлення інших плівок.

Спектри РФЕС всіх чотирьох плівок до і після УФ-опромінення показані на рис.1.28. Порівнюючи РФЕС Мо 3d-спектри плівок до і після УФ-опромінення, пара Mo^{5+} стає сильнішою в плівках, спектр яких наведено на рис.1.26, а і в, після УФ-опромінення, в той час як для плівки, спектр якої наведено на рис.1.26, б, він збільшується, але незначно.

Для плівки, спектр якої наведено на рис.1.26, г пара Mo^{5+} фактично стає слабкішою після УФ-опромінення. Для всіх плівок, крім цієї плівки, зміни відхилення O від MoO_{3-x} « x » від вихідних плівок до плівок, опромінених ультрафіолетом, є позитивним, а для даної плівки - негативним. Отже, для аморфних плівок оксиду молібдену з різними відносними концентраціями Mo^{5+} ,

що наносилися з використанням методу магнетронного розпилення, забарвлення пов'язано з концентрацією Mo^{5+} .

Коли плівки опромінювались УФ, забарвлення збільшується для плівок з більш високою початковою концентрацією Mo^{5+} . Більшість плівок показали таке ж пряме співвідношення між кольором і концентрацією Mo^{5+} до і після УФ-опромінення. Проте, один набір плівок (плівки, спектр яких наведено на рис.1.26, г), які спочатку мали найвищу концентрацію Mo^{5+} , не слідував за цим прямим відношенням після опромінення УФ.

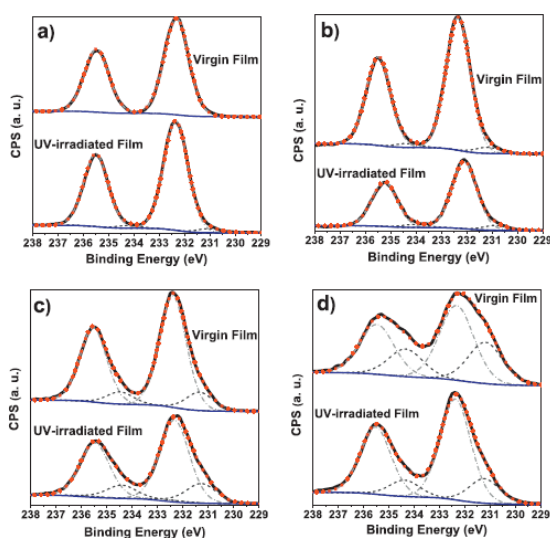


Рисунок 1.28 – РФЕС спектри до та після УФ опромінення плівок [11]

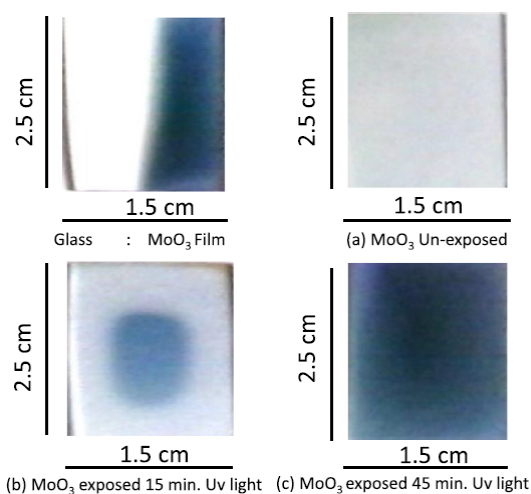


Рисунок 1.29 – Забарвлення плівок MoO_3 : а) без освітлення;
б) УФ освітлення протягом 45 хв; в) УФ освітлення протягом 145 хв [15]

Отже, фотохромія аморфних плівок оксиду молібдену, як правило, обумовлена утворенням Mo^{5+} . Однак плівка, нанесена з найвищими концентраціями Mo^{5+} після впливу УФ-опромінення, не відповідає даному опису; отже, інший механізм може бути відповідальним за його забарвлення [11].

В дослідженні [15] для досліду вибрали безбарвну плівку MoO_3 , що нанесена при температурі підкладки 250°C , час розпилення 1 хв, оскільки вона задовольняла необхідним умовам. Безбарвний зразок змінювався на темно-синій, коли піддавався впливу ультрафіолетової лампи ($\lambda = 254 \text{ нм}$), що відповідає енергії (4,98 еВ), що перевищує 33 MoO_3 ($E_g = 3,4 \text{ еВ}$). Колір плівок перетворився з блакитного на глибокий синій із збільшенням часу опромінення. Плівки, що висвітлювались протягом 45 хв ультрафіолетовим випромінюванням, є блакитними, тоді як ті, що піддаються 145 хв УФ освітленню, є синіми (рис.1.29). Зміну забарвлення при збільшенні часу опромінення можна пояснити збільшенням кількості захоплених електронів на кисневих вакансіях. Також зрозуміло, що центральна частина плівки темніша, ніж периферійна область. Це пов'язано з тим, що площа плівки перевершує діафрагму УФ-лампи [10].

2. ОБЛАСТІ ВИКОРИСТАННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК ОКСИДУ МОЛІБДЕНУ

Пристрої на основі оксиду молібдену (VI) використовують для сонячних елементів, електрохромних і фотохромних дисплеїв, електрохромних дзеркал або сенсорів для контролю вмісту газів в атмосфері [26].

2.1 Сонячна енергетика

В основному оксиди перехідних металів використовують в якості селективних шарів для екстракції носіїв заряду. Виявлено, що високоокисні оксиди металів є ефективною заміною для плівки α -Si:H(p) в якості селективних шарів, оскільки вони поєднують високу роботу виходу і широку заборонену зону, що забезпечує селективність дірок і кращу прозорість для фотонів. Крім того, ці контакти без домішок здатні мінімізувати втрати, спостережувані в сонячних батареях на кремнієвих гетеропереходах. Контакт триоксиду молібдену (MoO_3) є досить привабливим варіантом для використання його в якості селективного контакту з отворами для сонячного елемента, попри те, що це плівка n-типу [27].

Для простого діркового контакту можуть використовуватись наступні структури «акумуляційного типу» – слабо легований кремній p-типу (контакт p-Si/ MoO_x), сильно легований бором кремній p-типу (контакт p^+ -Si/ MoO_x), а також контакт "інверсійного" типу з низьким питомим опором кремнію n-типу (контакт n-Si/ MoO_x). Ефективність цих контактів, тобто їх селективність по відношенню до дірок, оцінюється за допомогою їх рекомбінаційних та резистивних властивостей. Параметр контакту рекомбінації J_{0c} (визначається час життя носіїв для тестових структур) дає інформацію про так звану небажану «провідність», тоді як контактний опір ρ_c показує «шкідливий» опір [13]. Покращена діркова селективність досягається за рахунок одночасної мінімізації J_{0c} і ρ_c . В роботі [18] такі структури виготовлялись на кремнієвих підкладках з орієнтацією (100). Питомі опори підкладок контактів p-Si/ MoO_x і n-Si/ MoO_x становили 2,1 та 4,2 Ом·см відповідно, в той час як питомий опір підкладки

контакту p^+Si/MoO_x становив $100 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Плівки MoO_3 наносились методом термічного випаровування, де швидкість росту плівок становила $0,1 \text{ нм/с}$, а базовий тиск становив $< 7 \cdot 10^{-4} \text{ мм.рт.ст.}$ Для вимірювання електричних характеристик був нанесений шар Pd. ВАХ та ρ_c контактів представлений на рис. 2.1.

Тонкі плівки MoO_x , нанесені термічним випаровуванням, утворюють відмінні дірково-селективні контакти як на p-типу, так і на n-типу c-Si. Якість пасивації контактів не залежить від товщини MoO_x , зі J_{0c} значеннями 200 та 300 фА/см^2 для p- та n-типів відповідно. Проте, виявлено, що ρ_c сильно залежить від товщини MoO_x . Значення верхнього граничного значення ρ_c 1 і $0,2 \text{ мОм}\cdot\text{см}^2$ були продемонстровані на поверхні p та p^+ , відповідно. На поверхнях n-типу ρ_c вище, з оптимальним значенням $30 \text{ мОм}\cdot\text{см}^2$, хоча все ще застосовується до конструкцій сонячних елементів c-Si.

Зрозуміло, що плівки MoO_x можуть відігравати значну роль у розвитку селективних контактів як з точки зору універсальності, так і продуктивності [18]. Найвищий ККД для сонячних елементів кристалічного кремнію (c-Si) було досягнуто за допомогою кремнієвого гетеропереходу (SHJ) [28]. Цей пристрій оснащений зустрічно-штиревыми гребінчастими контактами на задній панелі, що забезпечує оптичну оптимізацію на передній панелі, але додає складність обробки на задній панелі.

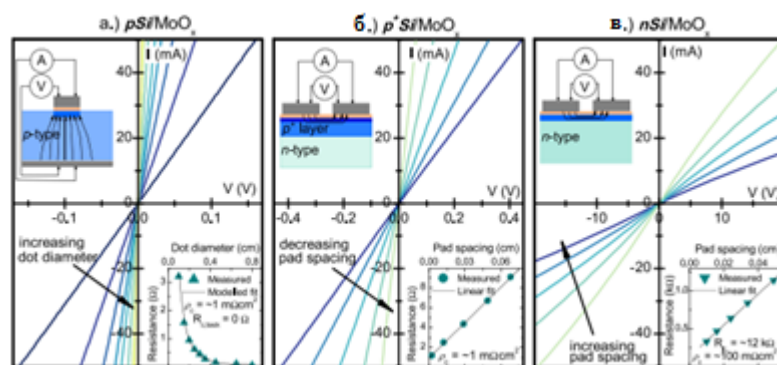


Рисунок 2.1 – ВАХ p-Si/MoO_x (а), p⁺-Si/MoO_x (б) та контактні структури n-Si/MoO_x (в) з фіксованою товщиною MoO_x 10 нм [18]

Це на відміну від найпростішої «стандартної» конструкції SHJ, де збір електронів та дірок здійснюється на протилежних сторонах пластини c-Si. Електронно- та дірково-селективні шари створюються за допомогою плівки аморфного кремнію n- та p-типу [a-Si:H(n)/a-Si:H(p)], відповідно. Для покращення пасивації, необхідного для отримання високих робочих напруг, під селективні шари вставляються тонкі плівки a-Si:H(i). Леговані шари a-Si:H закриваються провідними оксидами на обох сторонах пристрою для ефективного формування контакту. У цій простій конструкції, для максимальної продуктивності, передній контакт повинен бути ширококутовим прозорим. Однак у зв'язку з відносно вузькою забороненою зоною a-Si:H (1,6–1,8 eV) і високою щільністю дефектів всередині легованого шару, в ультрафіолетовому і видимому діапазонах відбувається паразитне поглинання світла.

Для подолання цієї проблеми були також запропоновані альтернативні матеріали на основі Si з більш широкою забороненою зоною, такі як a-SiO_x:H, μc-SiO_x:H, або a-SiC_x:H. Проте, підвищення оптичних характеристик призводить до зниження електричних характеристик, за рахунок збільшення зсуву оптичних заборонених зон. Ефективне підвищення оптичних характеристики може бути досягнуте за допомогою високопрозорих оксидів перехідних металів, за умови, що їх робота виходу підходить для збору носіїв.

Оксиди металів, зокрема, субстехіометричний оксид молібдену (MoO_x, $x < 3$), вже досліджувалися як збірні матеріали для органічних та неорганічних тонкоплівкових сонячних елементів, а також для органічних світлодіодів. Плівки MoO_x були також інтегровані в пристрої SHJ для заміни шарів aSi:H(p), в результаті чого були отримані чіткі оптичні коефіцієнти. Проте, філ фактор цих пристроїв залишався нижче 70%, що вказує на проблему збору дірок [28]. Важливо те, що плівки MoO_x чутливі до впливу повітря і кисню, а також на температуру або плазмову обробку, що може вплинути на продуктивність сонячних батарей. Проте при добре продуманих процесах з таким контактом

можуть бути отримані ефективні дірково-селективні шари, що дозволяє досягнути значення фл фактору вище 80% у сонячних елементах SHJ [28].

В роботі [28] в якості підкладки використовували c-Si n-типу (орієнтація 100, питомий опір 4 Ом·см, товщина 230 мкм), який протравлювали в гідроксиді калію, щоб отримати фактуру поверхні у вигляді випадкових пірамід. Після хімічної очистки пластини занурювали у 5% фтористоводневу кислоту протягом 1 хв для видалення оксиду з поверхні, що вирощується хімічно. Тонкі власні плівки a-Si:H були потім нанесені плазмово-хімічним осадженням з парової фази (PECVD) з обох сторін пластини для забезпечення високої якості пасивації. Електронний колектор реалізували шляхом подальшого осадження тонкого шару a-Si:H(n) на задній стороні. Для збору дірок на лицьовій стороні пластини використовувався термічно випарений MoO_x товщиною 7 нм або шар PECVD a-Si: H (p) товщиною 6 нм. Двошаровий гідрогенізований оксид індію / індію окису індію (ІО: Н / ІТО) завтовшки 65 нм наносили на лицеву частину шару провідного оксиду методом магнетронного розпилення. Задній електрод був реалізований за допомогою стека ІТО / Ag, осадженого в тій же установці розпилення. Нарешті, низькотемпературна срібна паста була нанесена для формування передньої сітки. Відпал, необхідний для затвердіння Ag пасти, незначно змінює пасиваційні властивості буферного шару a-Si:H(i).

Щоб проілюструвати вплив наступних етапів обробки на оптичні властивості шару MoO_x , на рис. 2.2, а показано оптичне поглинання плівок MoO_x і ІО:Н/ІТО, що нанесені на скло перед відпалом, або нанесені окремо або послідовно (ІО:Н /ІТО двошаровий напил на плівці MoO_x).

Завдяки забороненій зоні 3 еВ, спектр MoO_x має відсічення при 400 нм, тоді як поглинання у видимому і інфрачервоному діапазонах залишається нижче 2%. Цей же графік також показує поглинання ІО:Н/ІТО (осадженого при кімнатній температурі), що використовується тут як високопрозорий провідний шар. Коли MoO_x обмежений цим двошаровим ІО:Н/ІТО, загальне поглинання значно вище, ніж очікувалося, від спектрів окремих шарів.

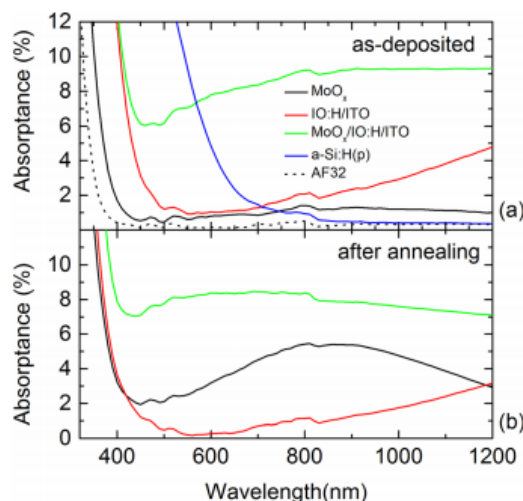


Рисунок 2.2 – Оптичне поглинання плівок MoO_x і IO:H/ITO , осаджених окремо або послідовно на склі AF32: (а) до відпалу (б) після відпалу в $200\text{ }^\circ\text{C}$ [28]

Як відомо, підвищення поглинання MoO_x є результатом низькотемпературного відпалу в атмосфері N_2 , що можна пояснити збільшенням вакансій кисню в цьому матеріалі. При подальшому відпалі зміни оптичних властивостей шарів MoO_x та прозорих провідних шарів в основному обумовлені кристалізацією, що видно синім зсувом зони відсікання і зниженням поглинання в інфрачервоному діапазоні. Додаткові дослідження показали, що природа атмосфери відпалу не впливає на оптичні властивості структури $\text{MoO}_x/\text{IO:H/ITO}$.

Щоб дослідити вплив відпалу на рівні пристрою, виготовляли сонячні елементи, що мають або MoO_x , або стандартні дірково-селективні шари з a-Si:H(p) . Структури металізували за допомогою трафаретного друку з подальшим відпалом при найнижчій можливій температурі для випаровування розчинників, що містяться в срібній пасті. Попереднє висушування проводили при 100°C протягом 25 хв, що є обов'язковим для отримання кращої електропровідності і механічної стійкості. Після завершення цих операцій сонячні елементи відпалювали при 130°C , 180°C і 200°C протягом 15 хв. Підвищення температури відпалу до 200°C покращує продуктивність пристрою (FF покращується з 75,4% до 77,1%), що пов'язано з поліпшеною провідністю металу, а також покращеною пасивацією. На відміну від цього, рис. 2.3, б

показує, що відпал вище 130°C різко погіршує продуктивність структури на основі MoO_x . ВАХ стає S-подібними (FF погіршується з 76,6% до 69,7%), що свідчить про появу бар'єру, що блокує дірки.

Виявлено, що виникнення S-подібних кривих не залежить від навколишнього середовища відпалу. Отже, обробку вище температури 130°C слід уникати. Рис. 2.4 показує, що обидві структури, що мають ідентичні провідні шари, але відпалюються при різних умовах (а саме, 100°C для елементів на основі MoO_x і 200°C для стандартного пристрою). Орієнтуючись на інтегровані криві сонячного спектру, ми бачимо суттєвий приріст $0,88 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ в діапазоні довжин хвиль 310–610 нм для пристрою на основі MoO_x . Однак цей коефіцієнт частково втрачається завдяки паразитному поглинання світла, викликаному взаємодією $\text{MoO}_x/\text{IO:H/ITO}$. На довжині хвилі 800 нм в структурі на основі MoO_x густина струму є на 2% нижче, ніж його аналог. Ця різниця насправді менше, ніж очікувалося з даних на рис. 2.4, що можна пояснити в 1,7 рази тоншими шарами в пристроях, порівняно з тестовими структурами [28].

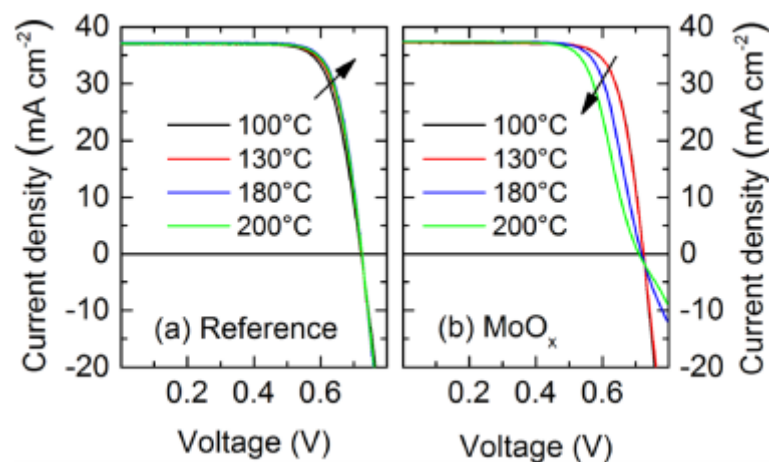


Рисунок 2.3 – ВАХ стандартного (а) і з MoO_x (б) SHJ сонячного елементу після відпалу при різних температурах [28]

Ці ефекти призводять до втрати струму $0,58 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ на довжинах хвиль вище 610 нм. Зазначимо, що, незважаючи на різні показники заломлення, обидві пристрої a-Si:H(p) і MoO_x мають схожі характеристики відбиття. При

цьому представлена MoO_x -структура має значно кращий філ-фактор, ніж отримана в попередніх дослідженнях, досягаючи значення на рівні стандартного SHJ ФЕП.

Також слід зазначити, що обмеження термічної обробки для цих пристроїв, для досягнення більшої продуктивності, можна досягти шляхом заміни Ag-друкованої металізації на електроосадження Cu, що не потребує термічної обробки. Крім того, цей процес значно зменшує ширину гребінки (20 мкм, порівняно з 70-80 мкм для трафаретного друку), зменшує оптичне затінення від 5 – 7% до 2 – 3%, збільшуючи кількість пальців з 9 до 20.

Для цього на приладах на основі MoO_x ми спочатку нанесли на передній прозорий 30-нм шар Cu шляхом термічного випаровування. У немаскованих ділянках Cu потім потовщували шляхом електроосадження при кімнатній температурі в системі з використанням Cu-сульфатного електроліту. Нарешті, після видалення фоторезисту, затравочний шар між гребінками видаляли протягом 1 хв при кімнатній температурі. Використовуючи цю модифіковану схему металізації, філ-фактор готового пристрою збільшується до 80,36%. Це пояснюється меншим питомим опором електроосадженої Cu порівняно зі срібною пастою. Завдяки цим вдосконаленням FF та густини струму, при збереженні аналогічної напруги розімкнутого кола можна отримати більший ККД для сонячних елементів.

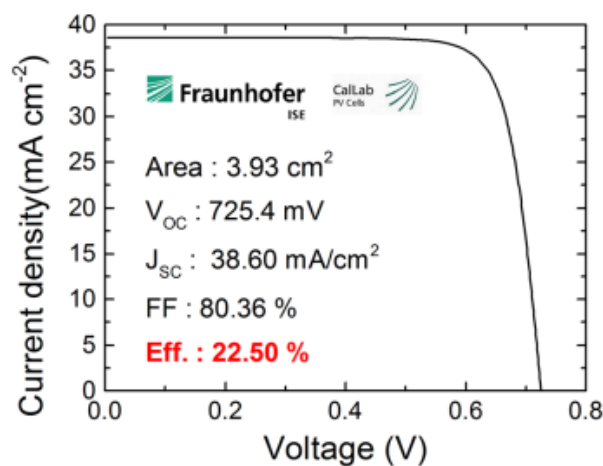


Рисунок 2.4 – ВАХ сонячних елементів типу SHJ на основі MoO_x з електроосадженим шаром Cu [28]

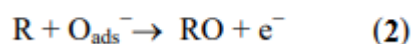
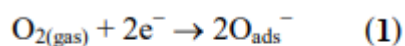
Таким чином, ці результати показують, що шари оксидів металів, зокрема MoO_x , можуть бути використані в якості заміни шарів аморфного кремнію р-типу провідності у високоефективних структурах SHJ, покращуючи оптичні характеристики при збереженні відмінної пасивації та високих коефіцієнтів заповнення. Тому для структур з аморфним кремнієм в якості селективного шару в сонячних елементах була досягнута ефективність 14,3%, що обмежена, головним чином, відсутністю пасивуючого шару при MoO_x . Проте, вставивши a-Si:H(i) – в якості пасивуючого шару інтерфейсу, було досягнуто ефективність 18,8%. Але пристрій характеризувався низьким коефіцієнтом заповнення ($\text{ФФ} = 67,2\%$). Подальший розвиток технології осадження даного матеріалу привів до збільшення ФФ більш, ніж на 80% і, як наслідок, до нової рекордної ефективності 22,5% для сонячного елемента на основі MoO_x [23]. Це було досягнуто шляхом зниження температури відпалу (130°C замість 200°C).

2.2 Газова сенсорика

Напівпровідникові металооксидні наноструктури використовуються як хімічні газові сенсори через їх низьку вартість виготовлення, стабільність хімічного складу, високу чутливість і простий інтерфейс з точки зору електроніки в порівнянні з іншими типами датчиків газу. SnO_2 і ZnO є найбільш поширеними оксидами металів, використовуваними для дослідження газів. Останнім часом тонкі плівки MoO_3 також використовуються в якості датчиків хімічних газів. Проте, існує невелика кількість літературних робіт, в яких повідомляється про використання наноструктур MoO_3 для застосування зондування газу. Добре відомо, що при хемосорбції чутливість до певного газу в основному пов'язана з розміром і морфологією матеріалу оксиду металу. Так, валентність молібдену може бути від +2 до +6. Хімічно діоксид молібдену і триоксид є найбільш поширеними і стабільними оксидами. Молібден (VI) з'являється в триоксидній формі, з якої отримують інші з'єднання. Інші оксиди

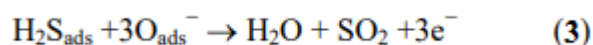
молібдену є метастабільними за своєю природою і показують типову комбінацію MoO_x , де x має значення 2,75, 2,8, 2,84, або 2,89. Ці оксиди молібдену мають різні кольори, залежно від величини x , варіюючи від червоного, червоно-синього, синьо-фіолетового, фіолетового і синьо-чорного. Поверхнева нестабільність повідомляється як одна з основних проблем з цими оксидами [24]. Оксиди молібдену не дуже популярні серед оксидів металів для газочутливих застосувань. Для цього застосовується тільки фаза MoO_3 . Цей матеріал має заборонену зону 3,2 еВ і електропровідність n-типу. Питомий опір цього матеріалу складає близько 10^{10} Ом·см. За останні декілька років в якості широкозонного напівпровідникового матеріалу MoO_3 було привернуто значну увагу через його численні застосування в різних наукових областях. Добре відомо, що MoO_3 діє як каталізатор в хімічних реакціях за участю молекул водню або кисню, але тільки в останні декілька років тонкі плівки MoO_3 викликали інтерес через їх застосування в якості активного елементу в газових сенсорах [29]. Виявлено, що ці датчики дуже чутливі до різних газоподібних речовин при відносно високих робочих температурах.

Механізм виявлення газу в матеріалах на основі оксидів контролюється поверхнею, де значну роль відіграють розмір зерна, поверхневі стани і адсорбція кисню. Велика площа поверхні зазвичай дає більше місць адсорбції-десорбції і, отже, підвищену чутливість. Атмосферний кисень адсорбується на поверхні і залежить від температури роботи. На поверхні утворюються різні види кисню. Газовий відгук оксиду металу, як правило, можна описати за допомогою рівнянь (1) і (2).



Спочатку (рівняння (1)) атмосферний кисень заповнюється електронами із зони провідності MoO_3 і утворює на поверхні O_{ads} -види, що зменшує провідність MoO_3 . Крім того, високе відношення поверхні до об'єму нанорозмірних частинок забезпечує більшу кількість ділянок для адсорбції

видів кисню. Відомо, що газовий відгук безпосередньо залежить від кількості видів поглинутих O_{ads} - частинок. Відновлювальний газ (R) реагує з поглинутими частинками кисню (O_{ads}) і утворює RO (рівняння (2)), e^- – електрон, що попадає в зону провідності. При цьому провідність збільшується, тому чутливість, в цілому, залежить від реакції, тобто наявності R і O_{ads} -видів. В присутності H_2S -газу реакція має місце, таким чином, утворюються гази H_2O і SO_2 , вивільняючи електрони назад в зону провідності, тим самим збільшуючи провідність датчика. Знову при видаленні H_2S відбувається реакція (рівняння (1)), що призводить до зменшення провідності. Це можна просто описати так, як в рівнянні (3) [32]:



В роботі [32] представлена варіація газової реакції на різні гази (1000 ppm) з робочими температурами в діапазоні від 100 до 400 °C. Газова реакція зростає зі зростанням температури і досягає максимуму при 300°C для H_2S і при 200°C для етанолу і зменшується при подальшому збільшенні робочої температури (рис. 2.5).

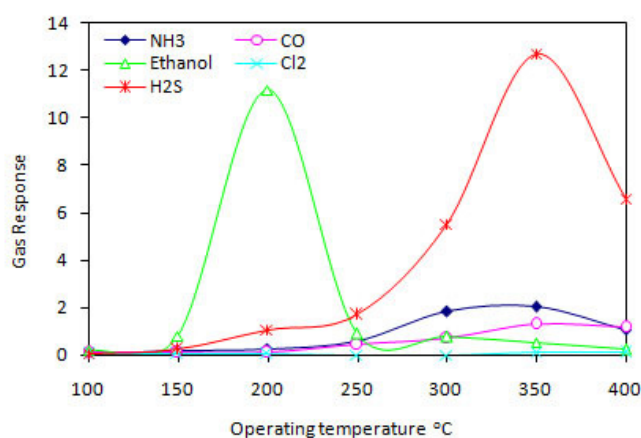


Рисунок 2.5 – Відгук сенсора газу в залежності від температури [32]

В роботі [33] властивості зондування газу MoO_3 представлені на рис. 2.6, де спостерігається збільшення електропровідності в присутності ацетону, етанолу та H_2 , в той час як датчики відновлюють вихідний рівень при впливі

синтетичного повітря. А на рис. 2.3 показана температурна залежність MoO_3 , що дає високий відгук у діапазоні температур від 400 до 550°C. Сенсори на основі оксиду молібдену демонструють високий відгук до етанолу і ацетону при двох різних робочих температурах.

Оптимальна робоча температура становить 450°C для 50 ppm етанолу і 500 ppm H_2 . Це пластівчаста структура показує високий відгук $\Delta G / G = 45,05$ при 450°C для 50 ppm етанолу і відгук 14.71 і 22.26 для 500 ppm H_2 і 100 ppm ацетону відповідно. Цей MoO_3 можна використовувати для визначення низьких концентрацій етанолу і ацетону, і найвищий відгук залежить від робочої температури для різних газів, тому це можна використовувати для ідентифікації різних видів газу. Всі вимірювання проводилися при відносній вологості 40% при 20°C.

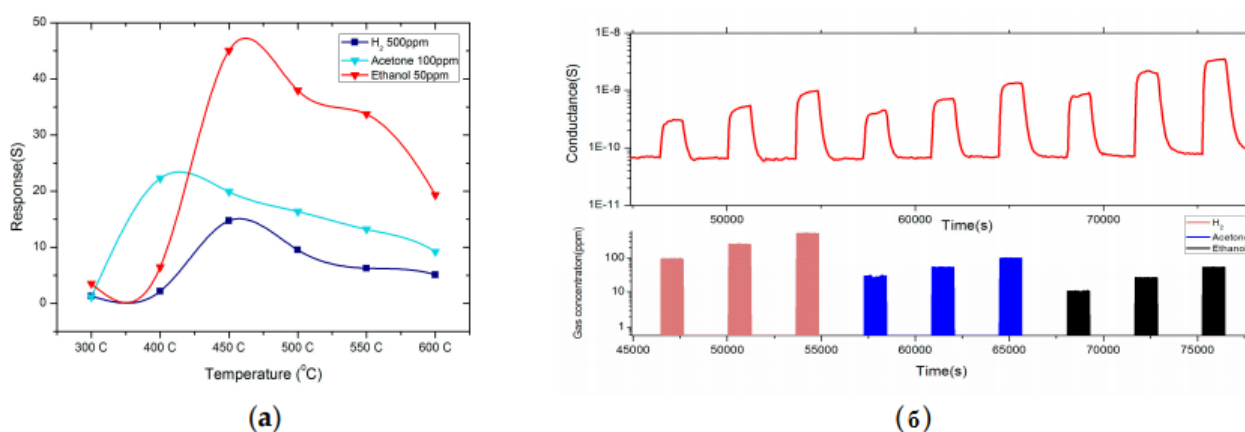


Рисунок 2.6 – Відгук наноструктур MoO_3 на H_2 , ацетон і етанол при 450°C (а); реакція на H_2 , ацетон і етанол при різних робочих температурах (б) [33]

Проте існують два недоліки використання MoO_3 в якості газу-чутливого матеріалу. По-перше, матеріал має низьку температуру випаровування, що забезпечує лише низькі робочі температури. По-друге, матеріал володіє дуже високим питомим опором, що призводить до важкості реалізації його в якості газоаналізатора та для інтеграції з електронікою. Хоча ці два недоліки були ідентифіковані, MoO_3 володіє сильною чутливістю, оскільки він використовується в області каталізу для реакцій окислення вуглеводів [29].

2.3 Електричні та фотохромні прилади

Електрохромність – властивість декількох органічних та неорганічних сполук змінювати колір під впливом окисно-відновних реакцій. Електрохромні матеріали можуть бути використані в смарт-вікнах для модуляції передачі сонячної радіації, у дзеркалах автомобіля, щоб запобігти відблиску під час нічного водіння; і в інформаційних дисплеях. Електрохромні пристрої представляють великий інтерес для нових технологій, особливо у великих вікнах, які здатні змінювати пропускну здатність світлової енергії під дією імпульсів напруги [33]. Електрохромні вітражі обіцяють стати наступним значним прогресом у застосуванні енергозберігаючих технологій вікон, що допомагає досягти мети перетворення вікон та світлових ліхтарів у джерела енергії. Тобто скло може переходити з прозорого до кольорового стану, якщо подати на нього низьку напругу, а це означає можливість керувати термічними та оптичними властивостями смарт-вікон.

При застосуванні достатньо негативного потенціалу електрони переходять із провідного скла у зону провідності напівпровідникового електрохромного матеріалу. Зворотний процес відбувається, коли застосовується позитивний потенціал, і молекули відбілюються. Різні методи осадження можуть використовуватись для одержання аморфних та кристалічних електрохромних плівок MoO_3 , таких як магнетронне розпилення, хімічне осадження, спрей-піроліз. Значні відмінності в способах і умовах осадження створюють відмінності в структурних, оптичних, морфологічних та електрохімічних властивостях. Мікроструктура та морфологія відіграють значну роль у процесі електрохромних властивостей. Контролюючи ці параметри, можна спроектувати матеріал з оптимальною електрохромною поведінкою [34]. Матеріали, які можуть одночасно модулювати світлову передачу і зберігання електрохімічної енергії визначають як «зелені»смарт-платформи або дисплеї для дому та бізнесу. Хоча для цих додатків часто розглядаються електрохромні матеріали, які можуть змінюватися за кольором

або непрозорості шляхом прикладання напруги, для досягнення корисного енергоспоживання потрібно інжекція великої щільності заряду, що відповідно знижує їх ефективність забарвлення, обмежуючи ефективність пристрою.

В роботі [34] описана розробка гібридного нанокompозитного матеріалу, що складається з колоїдного нанокристалічного оксиду молібдену (MoO_3), дисперегованого в оксиді вольфраму-молібдену ($\text{W}_{0,71}\text{Mo}_{0,29}\text{O}_3$). Динамічні коефіцієнти пропускання плівок представлені на рис. 2.7. Демонструючи однорідну контрастну тенденцію, що спостерігається при постійному потенціалі і високу оборотність циклу до циклу, гібридна плівка $\text{MoO}_3\text{-W}_{0,71}\text{Mo}_{0,29}\text{O}_3$ може досягати повністю вибіленого стану під час динамічного циклування, що призводить до висновку про те, що інтеркальовані іони літію можуть бути вилучені з гібридної плівки $\text{MoO}_3\text{-W}_{0,71}\text{Mo}_{0,29}\text{O}_3$ без втрати великої місткості, що типово для чистих плівок MoO_3 .

На рис.2.7, є показані дві криві заряду/розряду гібридних плівок $\text{W}_{0,71}\text{Mo}_{0,29}\text{O}_3$ і $\text{MoO}_3\text{-W}_{0,71}\text{Mo}_{0,29}\text{O}_3$. Через високий вміст Мо в гібридній плівці питома ємність становить 41,9 мА год/г. В гібридній плівці $\text{MoO}_3\text{-W}_{0,71}\text{Mo}_{0,29}\text{O}_3$ майже в два рази більша ємність, аніж у плівки $\text{W}_{0,71}\text{Mo}_{0,29}\text{O}_3$ (23,1 мА год/г). Питома ємність гібридної плівки $\text{MoO}_3\text{-W}_{0,71}\text{Mo}_{0,29}\text{O}_3$ також порівнянна з питомою ємністю електрода з квантовими точками WO_3 (~ 42 мА год/г), випробуваним у водному електроліті H_2SO_4 . Використання органічного електроліту гарантує, що підготовлені пористі електроди можуть працювати в широкому потенційному робочому вікні 1,0 В.

Незважаючи на те, що технологія краплеутворення, як вважають, чинить негативний вплив на ефективність забарвлення, тому що каплевидні плівки більш схильні до розтріскування, гібридна плівка $\text{MoO}_3\text{-W}_{0,71}\text{Mo}_{0,29}\text{O}_3$ все ще може досягати 66% ефективності забарвлення, тоді як плівка $\text{W}_{0,71}\text{Mo}_{0,29}\text{O}_3$ становить всього 48%. Слід зазначити, що питома ємність гібридної плівки $\text{MoO}_3\text{-W}_{0,71}\text{Mo}_{0,29}\text{O}_3$ під час другого циклу вище, ніж під час початкового циклу, що може бути пояснене поліпшеною кінетикою дифузії Li^+ після активації гібридної плівки. Об'ємна ємність $\text{MoO}_3\text{-W}_{0,71}\text{Mo}_{0,29}\text{O}_3$ становить 2,33 мА г / м²,

що забезпечує низьке енергоспоживання. Таке смарт-вікно дозволяє приводити в дію світлодіод більше, ніж на 10 хв після забарвлення під напругою -2,5 В протягом 1 хв. Тривалість освітлення світлодіоду $\text{MoO}_3\text{-W}_{0,71}\text{Mo}_{0,29}\text{O}_3$ набагато довше, ніж у попередньому вікні $\text{W}_{0,71}\text{Mo}_{0,29}\text{O}_3$, навіть якщо забарвлення $\text{W}_{0,71}\text{Mo}_{0,29}\text{O}_3$ проходить при значно більш високій напрузі (-5 В). Таким чином, вікно $\text{MoO}_3\text{-W}_{0,71}\text{Mo}_{0,29}\text{O}_3$ здатне не тільки швидко переключати колір, але і привести в дію електронні пристрої після забарвлення протягом 10 хв при низькій напрузі, що може надавати значний вплив на розробку смарт-вікон.

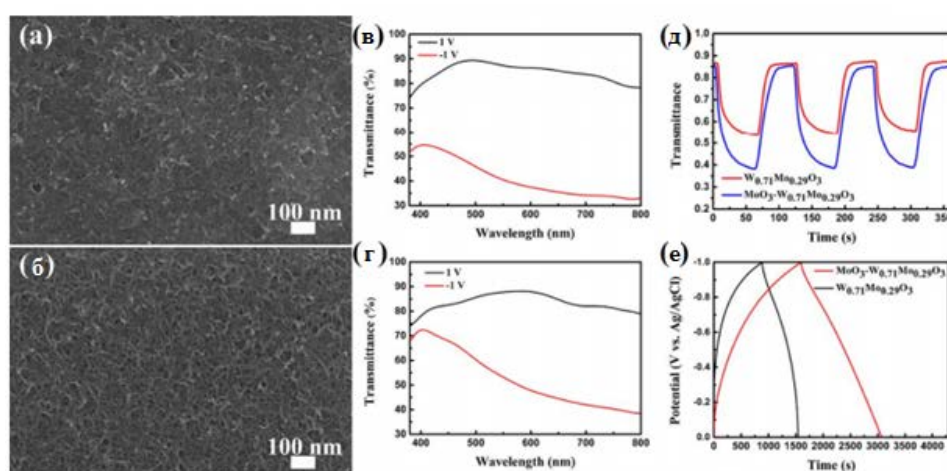


Рисунок 2.7 – СЕМ зображення гібридної плівки $\text{MoO}_3\text{-W}_{0,71}\text{Mo}_{0,29}\text{O}_3$ (а) і плівки $\text{W}_{0,71}\text{Mo}_{0,29}\text{O}_3$ (б); видимий ближній інфрачервоний спектр пропускання в капсули (в) гібридної плівки $\text{MoO}_3\text{-W}_{0,71}\text{Mo}_{0,29}\text{O}_3$ і (г) плівку $\text{W}_{0,71}\text{Mo}_{0,29}\text{O}_3$, виміряну при -1 і +1 В відповідно до кімнатної температури; (д) спектр пропускання на місці у гібридній плівці $\text{MoO}_3\text{-W}_{0,71}\text{Mo}_{0,29}\text{O}_3$ та плівки $\text{W}_{0,71}\text{Mo}_{0,29}\text{O}_3$ при застосованих потенціалах ± 1 В для оптичної довжини хвилі 632,8 нм; (е) профілі заряду-розрядки при щільності струму $0,1 \text{ A g}^{-1}$ у діапазоні потенціалів від 0 до -1 В гібридної плівки $\text{MoO}_3\text{-W}_{0,71}\text{Mo}_{0,29}\text{O}_3$ та плівки $\text{W}_{0,71}\text{Mo}_{0,29}\text{O}_3$ [34]

3 СИНТЕЗ ТА ВИМІРЮВАННЯ ОСНОВНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЛІВОК MoO_x

3.1 Технологія синтезу тонких плівок MoO_x

Підготовка підкладок. Кремнієві підкладки були порізані за допомогою скрайбера Алмаз-1М на прямокутні смужки розміром 2×6 см та попередньо очищені у стандартних розчинах RCA-1, RCA-2 та у розчині плавикової кислоти. Скляні підкладки мали таку ж форму та розмір (заводські заготовки) і були очищені також у розчинах RCA-1 та RCA-2.

Обробка в розчині RCA-1 ($\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1:1:3)) здійснювалась при температурі 80°C протягом 10 хв з метою видалення механічних та органічних забруднень. Обробка в розчині RCA-2 ($\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1:1:3)) здійснювалась при температурі 80°C протягом 10 хв з метою видалення іонів металів. Обробка в розчині плавикової кислоти ($\text{H}_2\text{O}/\text{HF}$ (100:0,5)) здійснювалась за температури 20°C протягом 30с для видалення плівки природного шару SiO_2 .

Після кожної операції здійснюється промивання пластин в трьох-каскадній ванні з деіонізованою водою за різних температур 60, 40 та 20°C впродовж 15 хв. Просушування зразків здійснювалось на центрифугі.

Осадження тонких плівок оксиду молібдену. Тонкі плівки оксиду молібдену були вирощені методом реактивного іонно-променевого розпилення металеві мішені на скляних та кремнієвих підкладках. В першій серії зразків змінювались як час, так і температура осадження тонких плівок (табл.3.1), в другій серії зразків – час осадження зберігався постійним (табл..3.2).

В першій серії зразків температура підкладок варіювалась в діапазоні від кімнатної температури до 300°C . Час осадження займав від 10 до 40 хв. Тиск у камері становив від $(5 - 6) \cdot 10^{-4}$ мм.рт.ст. Відпал проводився на повітрі при температурі 200°C протягом 1 год. Слід зазначити, що плівка 5, яка осаджувалась 40 хв, не використовувалась у подальших дослідженнях, оскільки була надто товстою.

Таблиця 3.1 – Технологічна карта експерименту першої серії

№ зразка	Тип підкладки	Час осадження, хв	Температура осадження, °С	Тиск в камері, мм.рт.ст	Струм, напруга під час осадження
1	Скло КДБ-1 (100)	10	50	$5-6 \cdot 10^{-4}$	2,5кВ, 50мА
2	Скло КДБ-1 (100)	10	200	$5-6 \cdot 10^{-4}$	2,5кВ, 50мА
3	Скло КДБ-1 (100)	15	300	$5-6 \cdot 10^{-4}$	3кВ, 50мА
4	Скло КДБ-1 (100)	20	100	$5-6 \cdot 10^{-4}$	2,5кВ, 50мА
5	Скло КДБ-1 (100)	40	Кімнатна	$5-6 \cdot 10^{-4}$	4кВ, 100мА

В другій серії зразків температура підкладок варіювалась в діапазоні від 50 до 300°С. Час осадження займав від 10 хв. Тиск у камері становив від $(5 - 6) \cdot 10^{-4}$ мм.рт.ст. Відпал проводився на повітрі при температурі 200 – 250°С протягом 1,5 год.

Таблиця 3.2 – Технологічна карта експерименту другої серії

№ зразка	Тип підкладки	Час осадження, хв	Температура осадження, °С	Тиск в камері, мм.рт.ст	Струм, напруга під час осадження
1н	Скло КДБ 1-5 (100) КЕФ 1-3 (100)	10	100	$5-6 \cdot 10^{-4}$	2,5кВ, 50мА
2н	Скло КДБ 1-5 (100) КЕФ 1-3 (100)	10	200	$5-6 \cdot 10^{-4}$	2,5кВ, 50мА
3н	Скло КДБ 1-5 (100) КЕФ 1-3 (100)	10	300	$5-6 \cdot 10^{-4}$	2,5кВ, 50мА
4н	Скло КДБ 1-5 (100) КЕФ 1-3 (100)	11	50	$5-6 \cdot 10^{-4}$	2,5кВ, 50мА

Нанесення контактної системи. Для вимірювання фізичних властивостей плівок оксиду молібдену зверху на дослідних зразках було сформовано точкову контактну систему (Ti/Ni). Крізь спеціально підготовлену маску з фольги здійснювалось осадження двохшарової металевої плівки Ti/Ni. Для цього використовувався метод електронно-променевого осадження на установці УВН-74Р-3. Режими осадження Ti: тиск камери 10^{-5} мм. рт. ст., прискорююча напруга 13кВ, $I = 120$ мА, протягом 3 хв. Режими осадження Ni: тиск камери 10^{-5} мм. рт. ст., прискорююча напруга 13кВ, $I = 200$ мА, протягом 20 хв. Температура осадження обох шарів становила 150°C . Товщина осадженого фронтального металевого контакту становила близько 0,3 – 0,5 мкм.

3.2 Структурні особливості та хімічний склад тонких плівок MoO_x

Атомно-силова мікроскопія. Поверхнева морфологія зразків вивчалась за допомогою атомно-силового мікроскопу (АСМ) NanoScope IIIa Quadrexed Dimension 3000 в напівконтактному режимі. Знімки АСМ були зроблені за площі сканування 2×2 мкм в режимі 2D та 3D зйомки. За допомогою АСМ зображень досліджувався вплив температури осадження та відпалу на поверхневу морфологію тонких плівок MoO_x (рис.3.1, 3.2).

Зміни в морфології плівок аналізувались за допомогою програми Image Analysis 2.2.0. на основі наступних параметрів: максимальний розмір зерен по висоті, середній розмір зерен по висоті і середньоквадратичне значення (с.к.з.) шорсткості (табл.3.2). При осадженні за температури 100°C отримали переважно гладку поверхню плівки з с.к.з шорсткості 0,27 нм. АСМ зображення такої плівки наведено на рис. 3.1. З огляду на наведене АСМ зображення більшість структурних утворень на поверхні плівки мають однаковий розмір (1,25 нм) і рівномірно розташовані по її поверхні.

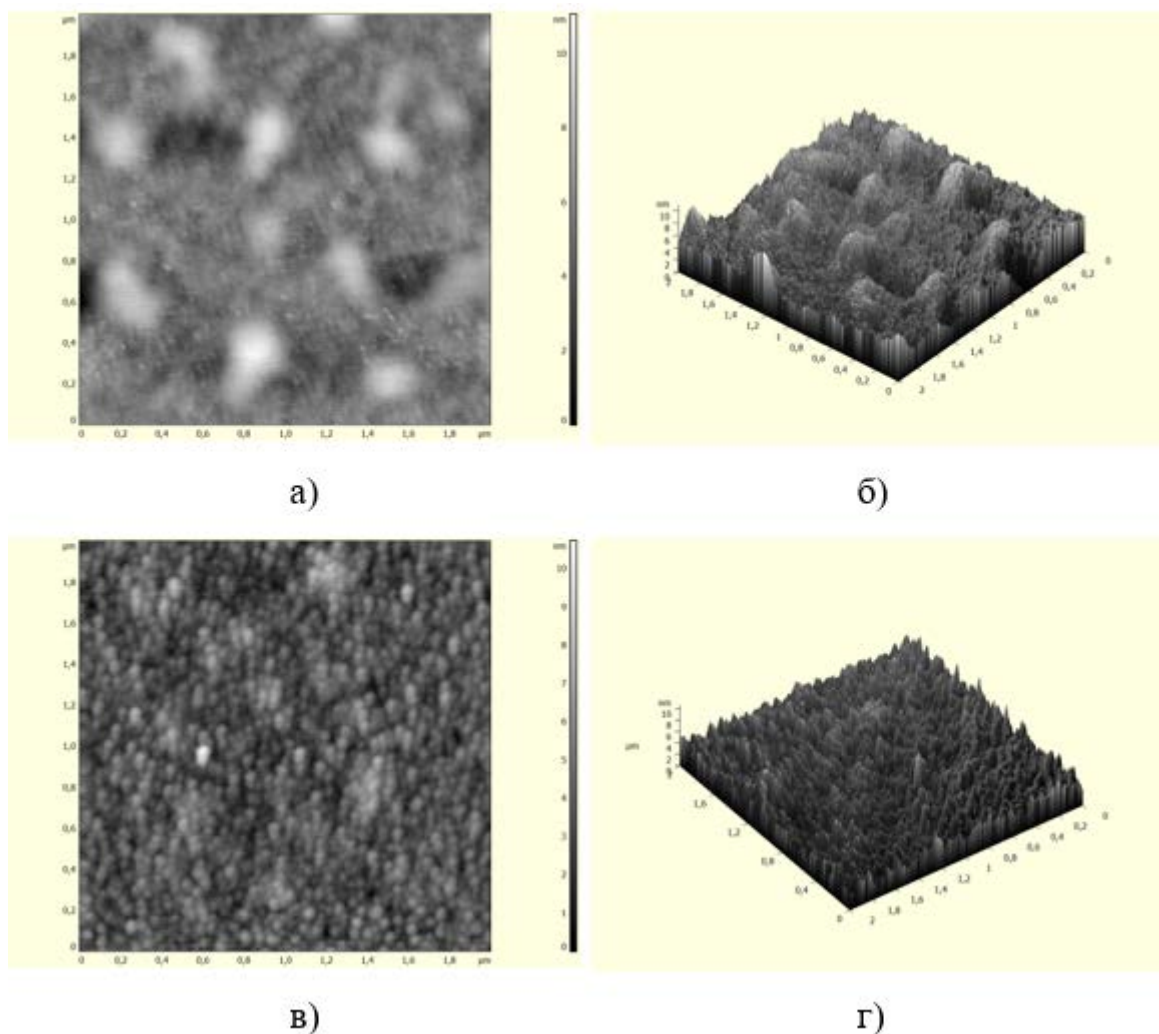


Рисунок 3.1 – АСМ знімки зразку 4: а) і б) – до відпалу, в) і г) – після відпалу

Крім цього, на поверхні плівки помітні поодинокі структурні утворення більшого розміру (до 3,15 нм), ймовірно, дефектної природи. При осадженні за температури 300°C отримали плівку структурно більш неоднорідну з середньоквадратичним значенням шорсткості 1,27 нм, що майже у 5 разів перевищує аналогічне значення для низькотемпературного режиму синтезу. Як видно на рис. 3.3, плівка має рівномірно розподілені структурні утворення великого розміру, що спричиняє значний перепад висот на поверхні плівки: середній розмір зерен склав 5,4 нм, тоді як максимальний розмір 11,04 нм [35].

На рис. 3.3, 3.4 представлено гауссіани, що демонструють зерна якого розміру переважно формуються в товщі плівки за даних умов, тобто піки означають, що для 3 і 4 зразку більшість зерен будуть розміром, що вказаний у піковому значенні.

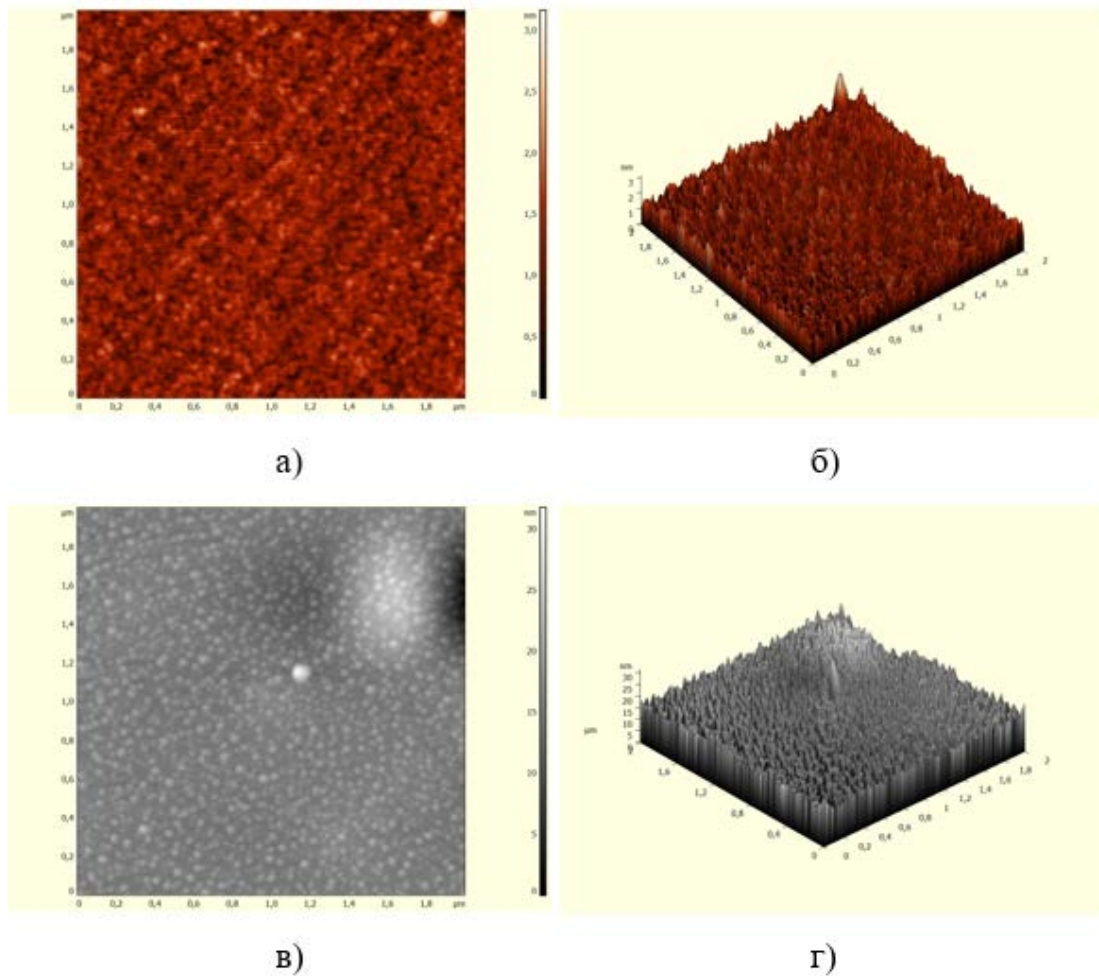


Рисунок 3.2 – АСМ знімки зразку 3: а) і б) – до відпалу, в) і г) – після відпалу

Отже, плівки оксиду молібдену, утворені за низьких температур, мають гладку поверхню, що відповідає аморфній структурі плівок з дрібними зернами, розподіленими по її товщі. Натомість плівки, осаджені за вищих температур, характеризуються структурованою поверхнею з наявністю зерен великого розміру. Можна зробити висновок, що низькотемпературний синтез забезпечує формування плівок переважно аморфної структури, високотемпературний – зернистої структури. Після відпалу поверхнева морфологія плівок оксиду молібдену зазнала значних змін, особливо для випадку низьких температур синтезу. Так, всі наведені у табл.3.2 структурні параметри поверхні плівки, осадженої при 100 °С, після відпалу збільшились приблизно на порядок: с.к.з. шорсткості до 2,37 нм, середній розмір зерен – до 16,02 нм, а максимальний розмір зерна – до 31,71 нм. За режиму високотемпературного відпалу має місце зменшення кількісних показників поверхневої морфології на 10 – 20 %.

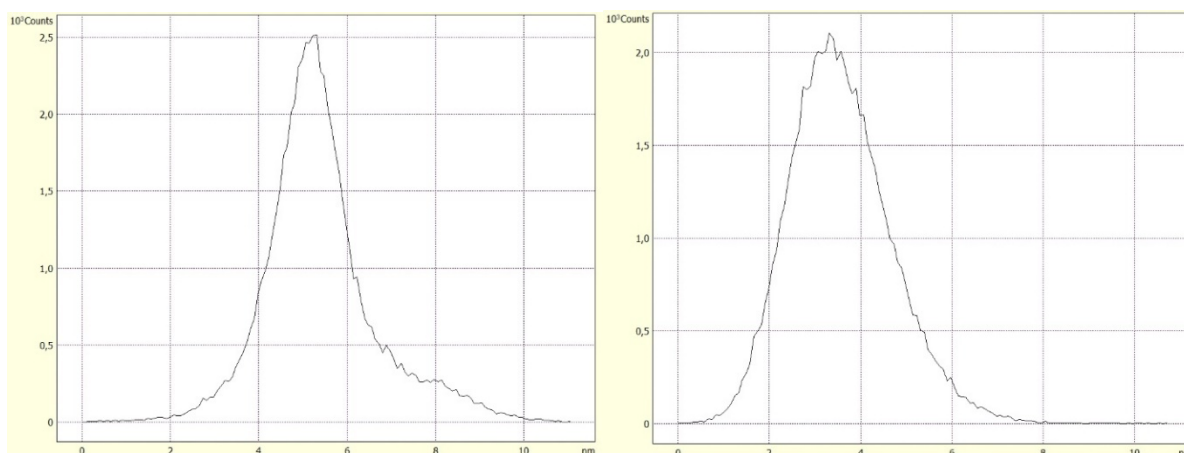


Рисунок 3.3 – Гауссовий розподіл середнього розміру зерен для зразку 3 до та після відпалу

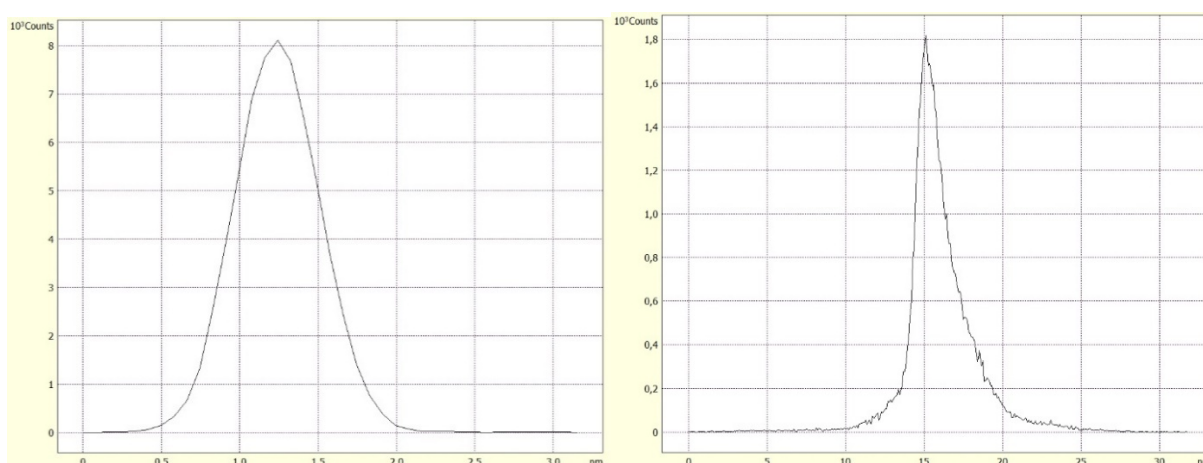


Рисунок 3.4 – Гауссовий розподіл середнього розміру зерен для зразку 4 до та після відпалу

Таблиця 3.3 – Кількісні показники поверхневої морфології тонких плівок оксиду молібдену

Зразок	Температура осадження, °C	Максимальний розмір зерен, нм		Середній розмір зерен, нм		с.к.з. шорсткості, нм	
		До відпалу	Після відпалу	До відпалу	Після відпалу	До відпалу	Після відпалу
1	50	8,22	78,69	4,5	25,5	0,5	6,02
2	200	31,38	23,49	10,6	5,48	2,32	1,63
3	300	11,04	10,71	5,40	3,57	1,27	1,12
4	100	3,15	31,71	1,25	16,02	0,27	2,31

Отже, вплив відпалу на поверхневу морфологію плівок оксиду молібдену є різним: для аморфних плівок спостерігається зростання шорсткості за рахунок різкого зростання розміру зерен, у той час як для полікристалічних плівок вплив відпалу призводить до невеликого зниження шорсткості поверхні за рахунок, ймовірно, зменшення розміру зерен.

Метод рентгенівської дифракції. Метод рентгенівської дифракції використовують з метою аналізу плівки в товщі матеріалу. Дифракційні картини плівок оксиду молібдену, осаджених при температурі 100 та 300°C, представлені на рис. 3.5.

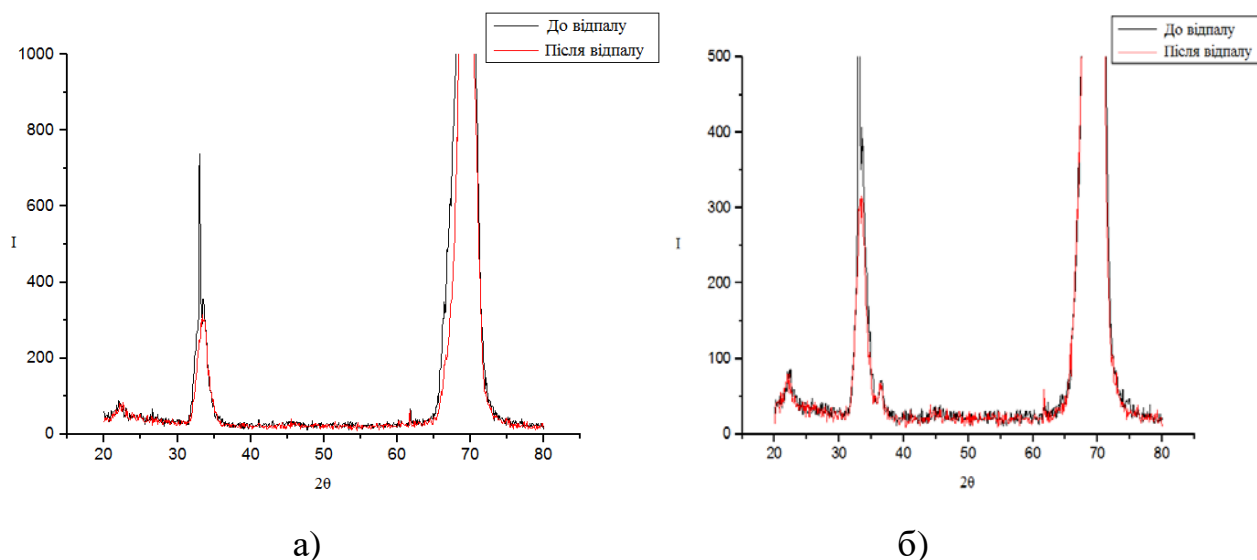


Рисунок 3.5 – Рентгенівські дифракційні картини:

а) плівка, осаджена при 100°C, б) плівка, осаджена при 300 °C

Для всіх плівок спостерігається чіткий пік від кремнієвої підкладки ($2\theta = 70^\circ$). На рис. 3.5,а видно чіткий пік на $2\theta = 33^\circ$, а також піки меншої інтенсивності на $2\theta = 22^\circ$ та $2\theta = 62^\circ$. В той час, як на рис. 3.5,б спостерігаються додатково ще піки, розташовані поблизу $2\theta = 36^\circ$ та $2\theta = 45^\circ$. Тобто по мірі зростання температури осадження тонкої плівки має місце перехід від переважно аморфної до полікристалічної структури плівки MoO_3 , що узгоджується з даними АСМ. Дослідження плівок після відпалу показало, що

відпал призводить до зменшення інтенсивності рентгенівських піків на $2\theta=33^\circ$ за будь-якої температури осадження.

Енерго-дисперсійний рентгенівський мікроаналіз. Хімічний аналіз плівок проводився для того, щоб визначити, чи плівка не має сторонніх домішок, окрім цільових хімічних елементів молібдену та кисню. Аналіз хімічного складу отриманих плівок показав наявність в плівках молібдену і кисню, та відсутність будь-яких сторонніх домішок [36].

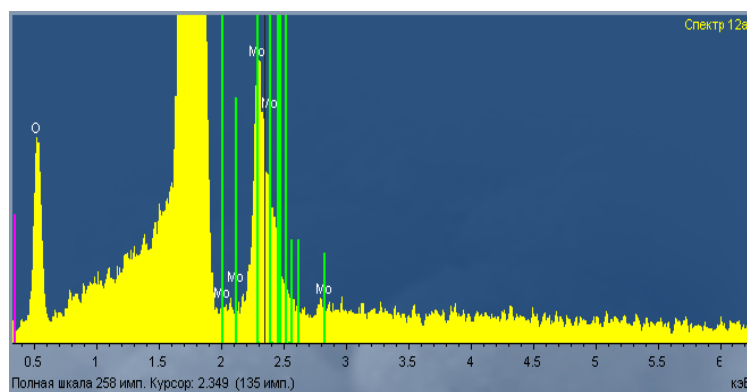


Рисунок 3.6 – Енерго-дисперсійний рентгенівський спектр зразків MoO_3/Si

3.3. Оптичні характеристики і показники MoO_x

Спектрофотометрія. Спектри оптичного пропускання тонких плівок, нанесених на скляні підкладки, були виміряні за допомогою спектрофотометра 4802 UV/VIS Double Beam Spectrophotometer в діапазоні від 300 до 1100 нм.

Спочатку аналізувались плівки першої серії. Як видно з рис. 3.7, а прозорість плівок до відпалу на довжині хвилі $\lambda = 600$ нм складає близько 47%, 35%, 62%, 26% для температури осадження 50°C , 100°C , 200°C та 300°C відповідно. Слід зазначити, що час осадження плівок в першій серії зразків змінювався в межах 10 – 20 хв, тому плівки дещо відрізнялись за товщиною. Аналіз наведених спектрів оптичного пропускання показав, що переважно аморфна структура плівки оксиду молібдену забезпечує їй більшу прозорість, аніж полікристалічна. Так, тонкі плівки оксиду молібдену, синтезовані за

температури 200°C, характеризуються найвищою прозорістю (62%), що очевидно пов'язано з наявністю більш окисленої фази. Тобто такі плівки за своїм стехіометричним складом є близькими до діелектричного оксиду MoO_3 .

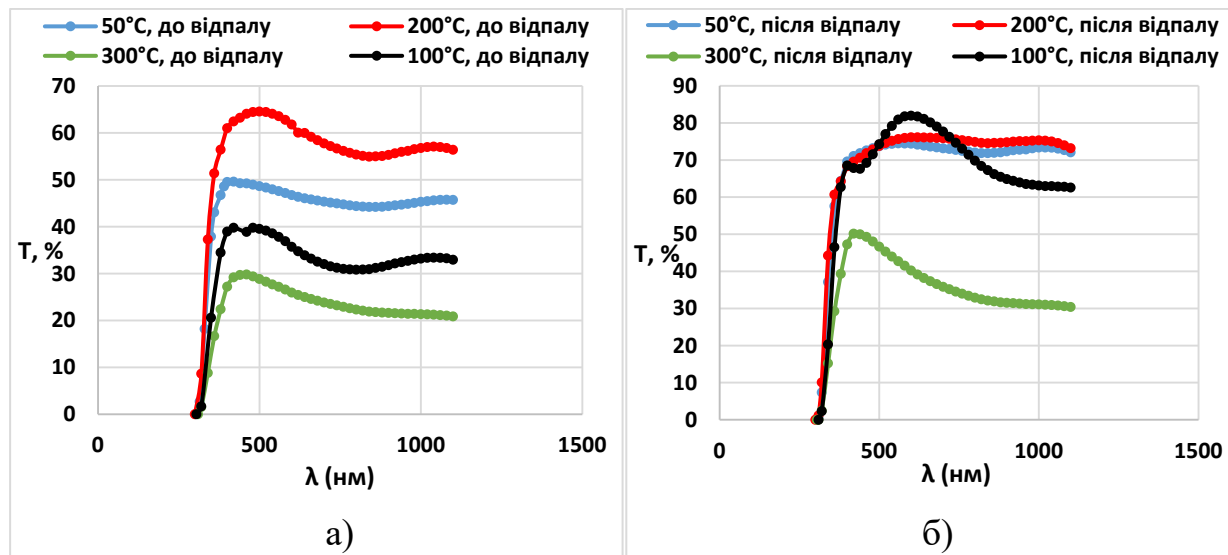


Рисунок 3.7 – Спектри оптичного пропускання дослідних зразків:

а) до відпалу, б) після відпалу

Мінімальною прозорістю (26%) характеризуються плівки оксиду молібдену, синтезовані за температури 300°C, що пов'язано, згідно даних АСМ та рентгеноструктурного аналізу, зі структурними особливостями даного матеріалу (наявністю зернистості) та більшим вмістом металевої фази. Отже, такий оксид за своїм стехіометричним складом є близькими до металевого провідникового оксиду MoO_2 . Плівки, синтезовані в проміжних технологічних режимах, характеризуються напівпровідниковими властивостями і за своїм стехіометричним складом є близькими до напівметалевого оксиду MoO_x ($x < 3$), в якому знижений стан окиснення молібдену призводить до утворення дефектної зони нижче дна зони провідності і забезпечує плівці n-тип провідності.

Вплив відпалу призводить до суттєвих змін у прозорості тонких плівок, а саме до її зростання за будь-якої температури та часу осадження (рис.3.8): в 1,5 рази за температури 300°C (з 26 до 40%) (рис.3.8, в) та більш, ніж в два рази

за температури 100°C (з 35 до 82%) (рис.3.8, г). Слід відзначити, що більш різка зміна оптичної прозорості тонких плівок оксиду молібдену спостерігалась для плівок напівметалевого оксиду MoO_x , синтезованих за температур 100 та 50°C. Це очевидно пов'язано зі зміною окиснення молібдену в процесі відпалу (його доокиснення). Для плівок, синтезованих за температур осадження 200 та 300°C, має місце зростання прозорості, однак в значно меншій мірі. Це додатково непрямым чином свідчить про більш стабільний стан окислення молібдену в цих режимах. Крім того, проведення відпалу супроводжується значною структурною перебудовою плівки, що продемонстровано на рис.3.1 та у табл.3.2, що також впливає на величину оптичної прозорості матеріалу.

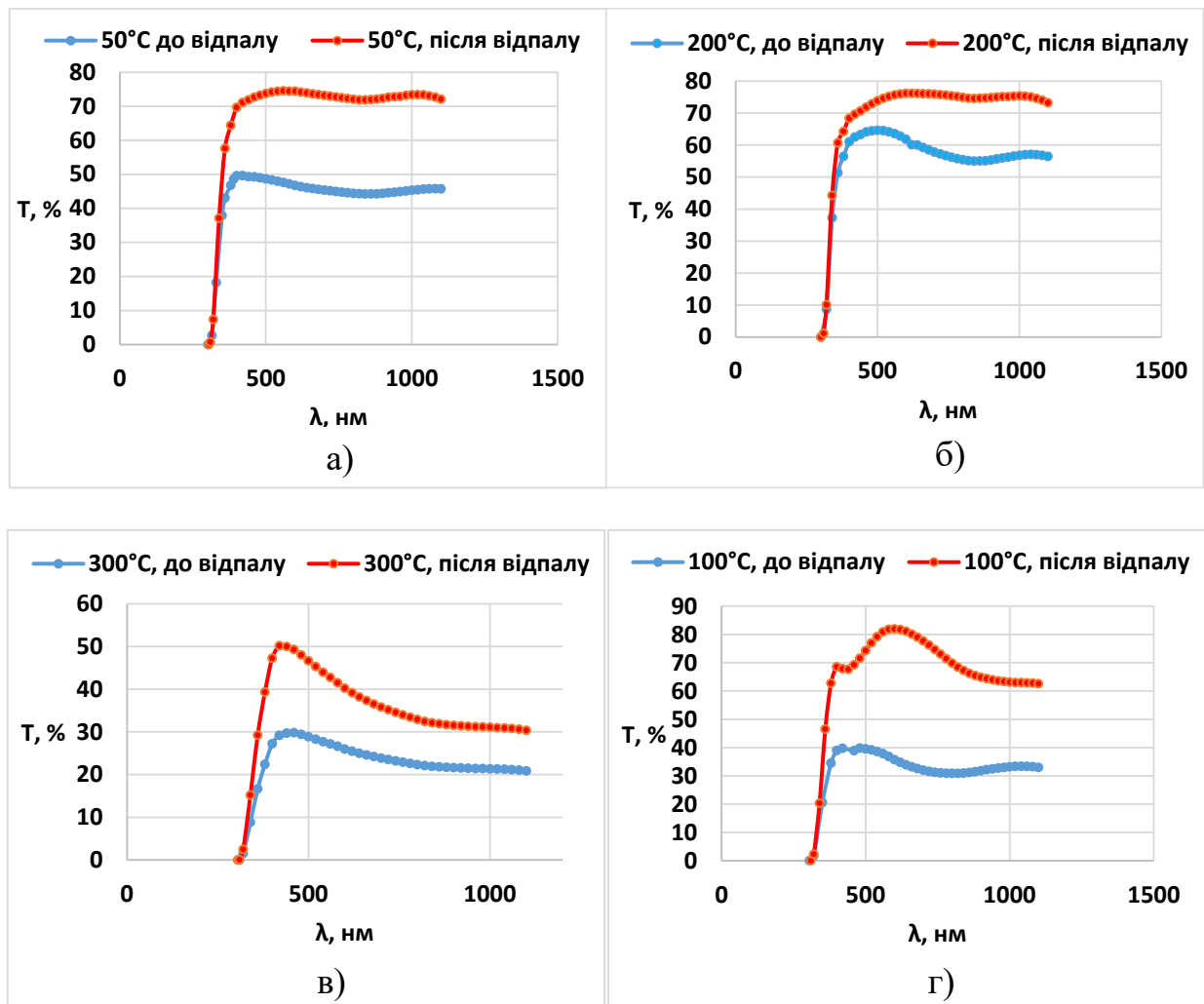


Рисунок 3.8 – Вплив відпалу на спектри оптичного пропускання дослідних зразків для різних температур осадження

Далі в роботі були проведені дослідження оптичного пропускання тонких плівок оксиду молібдену другої серії (рис.3.9 – 3.12), в якій час осадження практично був однаковий, а змінювалась лише температура осадження. При цьому крім впливу температури осадження та наявності відпалу, додатково вивчався вплив розподілу плівки по товщині вздовж зразку (тонка-товста плівка) та стабільність впливу відпалу (вимірювання спектрів пропускання здійснювалось протягом 1 год після відпалу та повторювалось через 1 добу після відпалу).

Вплив температури осадження на оптичне пропускання. Вплив температури осадження на невідпаленні тонкі плівки MoO_x має наступний характер: максимальна прозорість спостерігається для плівки, осадженої при 100°C (56%), а мінімальна – за 300°C (43%). Тобто як і в попередній серії зразків низькотемпературний режим синтезу забезпечує вищі значення оптичної прозорості матеріалу, аніж високотемпературний режим: для температур $50 - 200^\circ\text{C}$ коефіцієнт прозорості лежить в межах 49 – 56%, а для 300°C – 43%. Очевидно, що спостережувані закономірності пов'язані зі структурними особливостями та стехіометричним складом тонких плівок в залежності від температури синтезу.

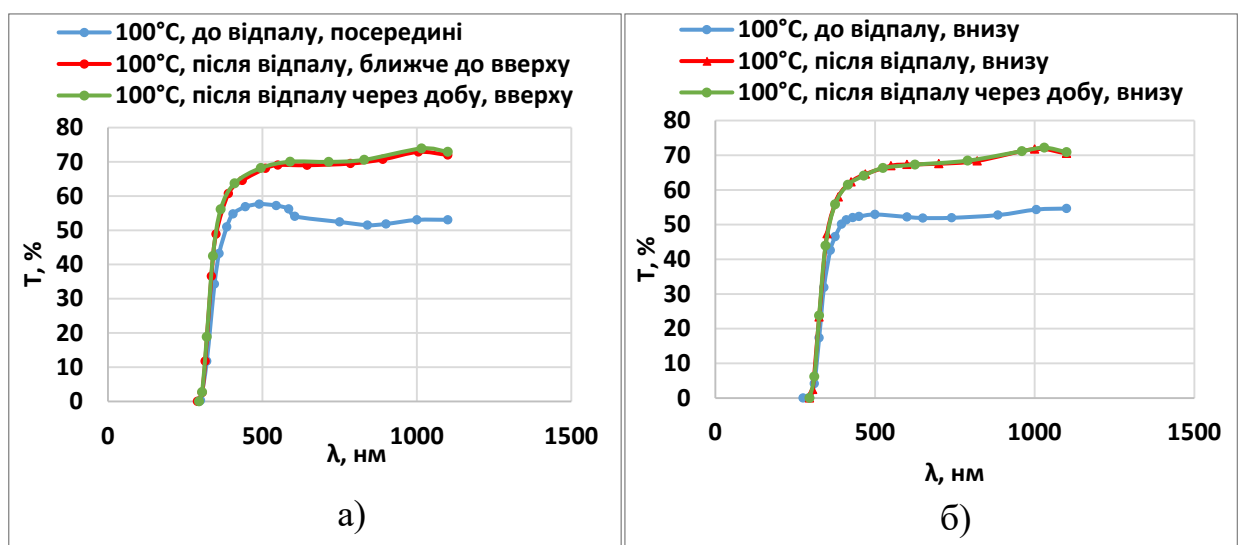


Рисунок 3.9 – Вплив відпалу на спектри пропускання плівок, що осадженні за температури 100°C в зоні меншої (а) та більшої (б) товщини плівки

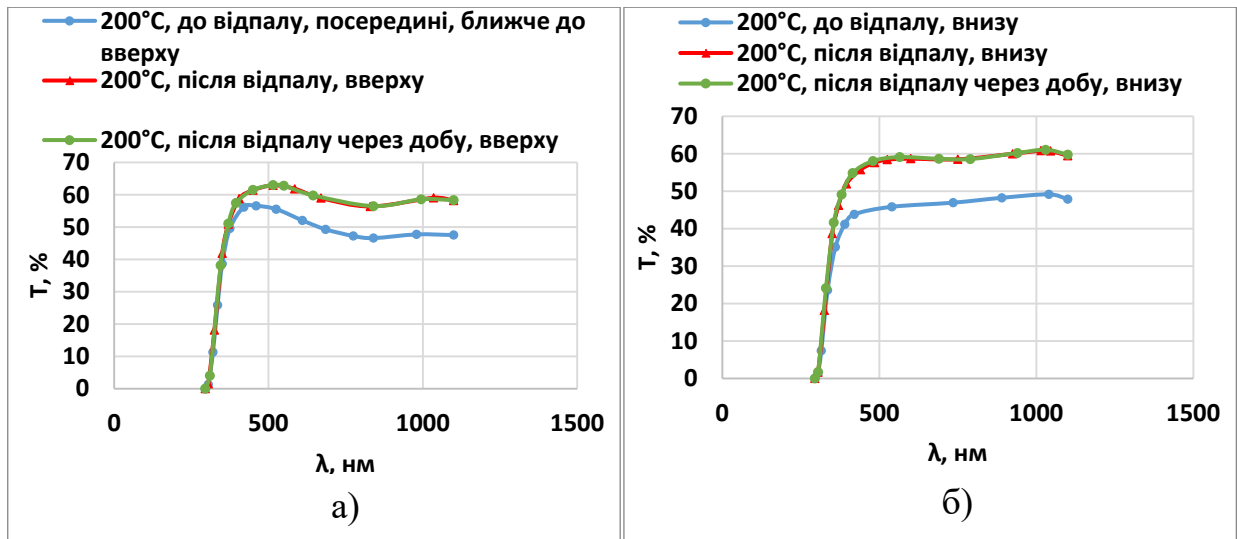


Рисунок 3.10 – Вплив відпалу на спектри пропускання плівок, що осадженні за температури 200°C в зоні меншої (а) та більшої (б) товщини плівки

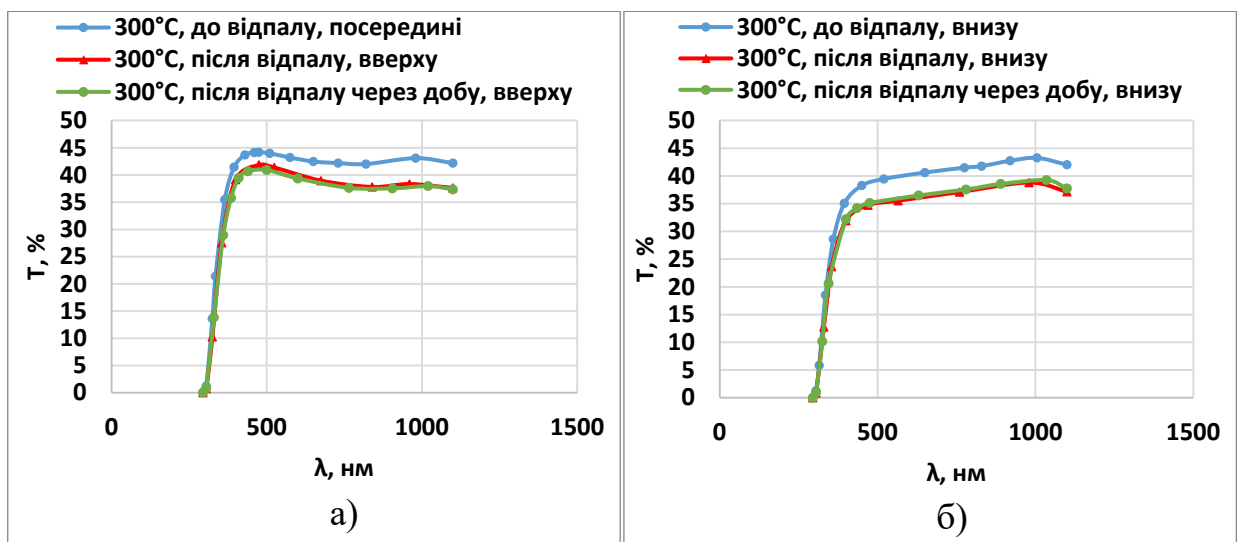


Рисунок 3.11 – Вплив відпалу на спектри пропускання плівок, що осадженні за температури 300°C в зоні меншої (а) та більшої (б) товщини плівки

За товстої невідпаленої плівки оксиду молібдену температура осадження має подібний вплив на оптичну прозорість, що й за меншої товщини: максимальна прозорість спостерігається для плівки, осадженої при 100°C (52.2%), а мінімальна – за 300°C (40%). Тобто як і в попередній серії зразків низькотемпературний режим синтезу забезпечує вищі значення оптичної прозорості матеріалу, аніж високотемпературний режим: для температур $50 -$

100°C коефіцієнт прозорості лежить в межах 52 – 53%, а для 200 – 300°C – 40–46%. Єдина відмінність полягає у тому, що за більш товстої плівки температура 200°C дає менші значення прозорості і тому відноситься вже до високотемпературного діапазону. Очевидно, за більшої товщини має місце формування плівки більш кристалічної будови.

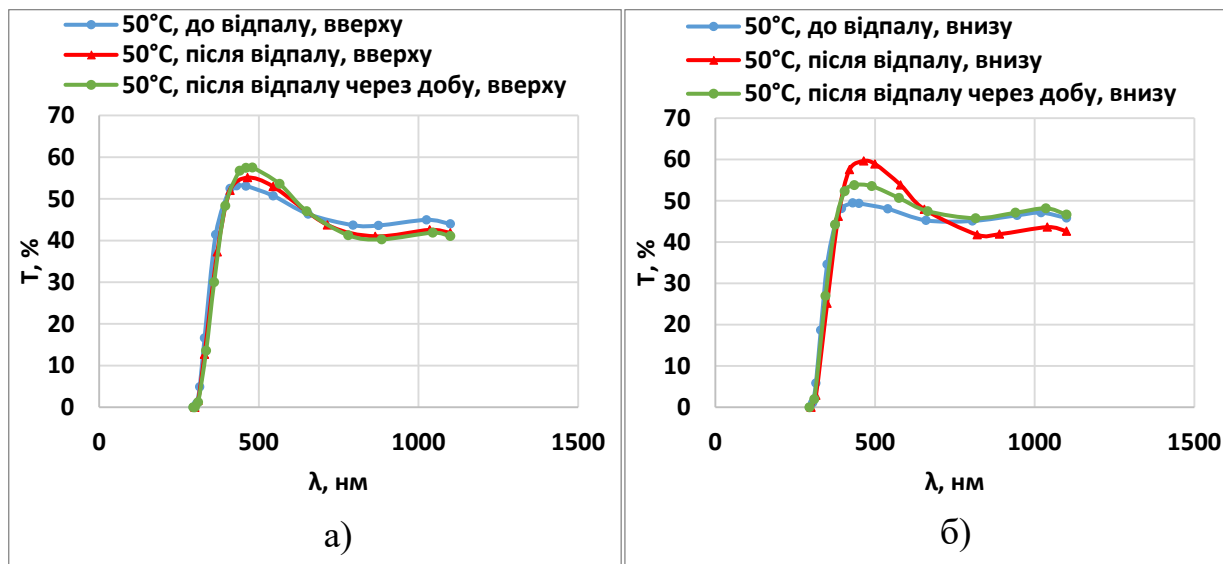


Рисунок 3.12 – Вплив відпалу на спектри пропускання плівок, що осадженні за температури 50°C в зоні меншої (а) та більшої (б) товщини плівки

Для відпалених тонких та товстих плівок вплив температури осадження має подібний характер, що й для невідпалених, щойно осаджених плівок. Для плівок, одержаних за 300°C, має місце мінімальна прозорість 36 та 42% для тонкої та товстої плівки відповідно, а для плівок, синтезованих за нижчих температур коефіцієнт прозорості лежав в межах 53 – 70% та 53 – 66% для тонкої та товстої плівки відповідно. Підсумовуючи вплив температури синтезу на оптичну прозорість тонких плівок оксиду молібдену, слід зазначити наступне: низькі температури синтезу забезпечують більшу прозорість, аніж високі температури осадження не залежно від товщини плівки та наявності відпалу.

Вплив відпалу на оптичне пропускання. Як і для попередньої серії зразків має місце значний вплив відпалу на оптичну прозорість матеріалу, величина якого визначається технологічними режимами синтезу. Практично

для всіх температур синтезу (окрім 300°C) прозорість зразків після відпалу зростає. Максимальна зміна прозорості з відпалом спостерігається для температури осадження 100°C (для тонкої плівки) та 100 і 200°C (для товстої плівки) і становить 14%. Для високотемпературного режиму синтезу після відпалу для плівок обох товщин має місце незначне (порядку 4%) зменшення оптичної прозорості матеріалу. Спостережувані закономірності впливу відпалу на спектри оптичного пропускання, очевидно, пов'язані зі структурною перебудовою та/або зміною стехіометричного складу оксиду (доокислення).

Крім цього, слід зазначити, що відпал на всіх зразках, крім того зразка, що був синтезований за 50°C, призводить до необерненого процесу перетворення структури та/або стехіометричного складу оксиду. Про це свідчать незмінні з часом спектри оптичної прозорості зразків після відпалу. Лише для зразку, синтезованого за 50°C, спостерігається повернення до початкової величини прозорості (до відпалу) через 1 добу після відпалу. Тобто для такі плівки оксиду молібдену демонструють термохромні властивості.

Вплив товщини плівки на оптичне пропускання. В роботі досліджувався вплив розподілу товщини плівки оксиду молібдену вздовж скляної підкладки. Для цього спектри прозорості вимірювались в двох місцях зразку – в області більшої та меншої товщини матеріалу. Для невідпалених зразків перепад у коефіцієнті пропускання в двох зонах становить 3 – 6%, а для відпалених – 0 – 4%.

Еліпсометрія. Товщина плівок була визначена за допомогою багатокутової еліпсометрії. Дані по товщині плівок першої серії представлені в табл. 3.2. Як видно з наведених даних, в залежності від технологічних умов синтезу товщина синтезованих плівок змінювалась від 35 до 100 нм. Для другої серії зразків час осадження практично був однаковий в межах серії, а змінювалась лише температура синтезу, тому товщина плівок знаходилась в околі 50 – 60 нм для області більшої товщини та 30 – 40 нм – для області меншої товщини плівки. Перепад товщини плівки вздовж скляної підкладки не перевищував 20 нм.

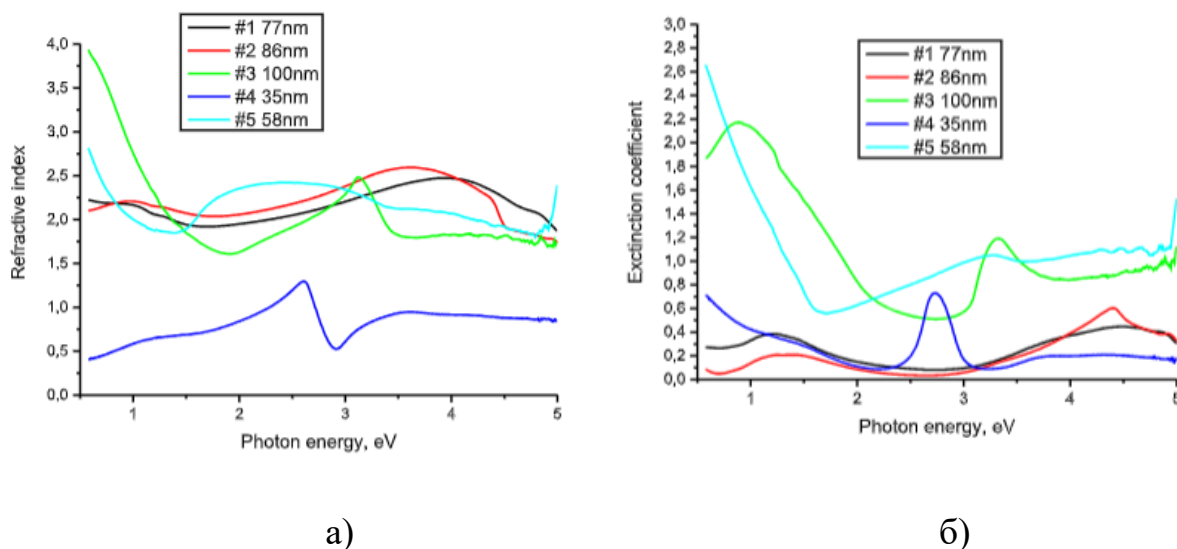


Рисунок 3.13 – Спектральні залежності коефіцієнта заломлення (а) та коефіцієнта екстинції (б)

На рис. 3.13 наведені графіки залежності коефіцієнта заломлення та екстинції від енергії фотона, на основі яких методом Тауца була визначена ширина забороненої зони матеріалу (рис.3.14 та табл.3.4).

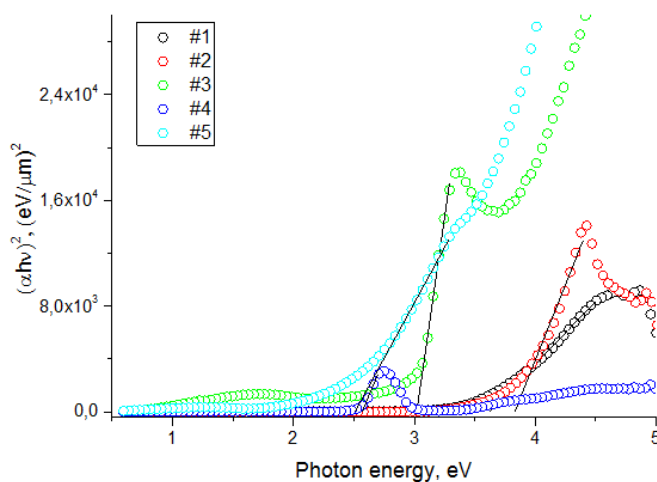


Рисунок 3.14 – Графік для визначення ширини забороненої зони методом Тауца

Шляхом аналізу спектрів пропускання, поглинання та відбивання, а також результатів багатокутової еліпсометрії щойно вирощених плівок MoO_3 було встановлено, що їх ширина забороненої зони змінюється в межах 2,5 – 3,8 еВ, що свідчить про зміну структури плівок в залежності від умов синтезу. Дані еліпсометричних досліджень узгоджуються з даними спектрофотометричних

вимірювань, а саме: за температури синтезу 200°C спостерігається максимальна прозорість плівки 62% і максимальна величина ширини забороненої зони 3,8 еВ, в той час як для плівки, синтезованої за 300°C, має місце мінімальна прозорість в 26% і значно менша ширина забороненої зони в 3 еВ.

Таблиця 3.4 – Фізичні параметри плівок оксиду молібдену, визначені зі спектрофотометричних та еліпсометричних досліджень

Зразок	Товщина плівок, нм	n ($\lambda = 600\text{нм}$)	α ($\lambda = 600\text{нм}$)	ΔE_g , еВ	T, % (400нм)	T, % (600нм)	T, % (1000нм)
1	77	2,2	0,3	3,6	49,55	46,75	45,3
2	86	2	0,3	3,8	61	61,81	56,79
3	100	1,75	1,1	3	27,21	25,96	21,35
4	35	0,75	0,2	2,5	38,95	35,72	33,18

3.4. Електричні властивості тонких плівок MoO_x

Для першої серії зразків були проведені вимірювання температурної залежності опору плівки оксиду молібдену в термокамері (рис.3.15). Одержані графіки демонструють напівпровідниковий характер температурної залежності опору для всіх плівок – зменшення опору зі зростанням температури у термокамері. Однак за температури осадження плівок 300°C температурна залежність опору має не яскраво виражений характер, а є близькою до металевої термостабільної поведінки, що узгоджується з попередніми оптичними дослідженнями і свідчить про близькість оксиду до MoO_2 форми. Крім того, має місце і значний перепад опору плівок за кімнатної температури: для всіх температур осадження, крім 300°C, величина опору плівок становить близько 4 – 20 МОм, в той час як для 300°C – 1кОм. Різниця у величині опору плівок на 3-4 порядки додатково свідчить про перехід від напівпровідникових до напівметалевих оксидних плівок при збільшенні температури осадження до 300°C. Співставлення оптичних та електричних властивостей тонких плівок

оксиду молібдену показало гарне узгодження, при цьому було встановлено, що високотемпературний режим синтезу дає змогу отримувати напівпрозорі низькоомні тонкі плівки (полікристалічні плівки), в той час як низькотемпературний синтез забезпечує ріст плівок з більшою прозорістю та значно меншою електропровідністю (аморфні плівки).

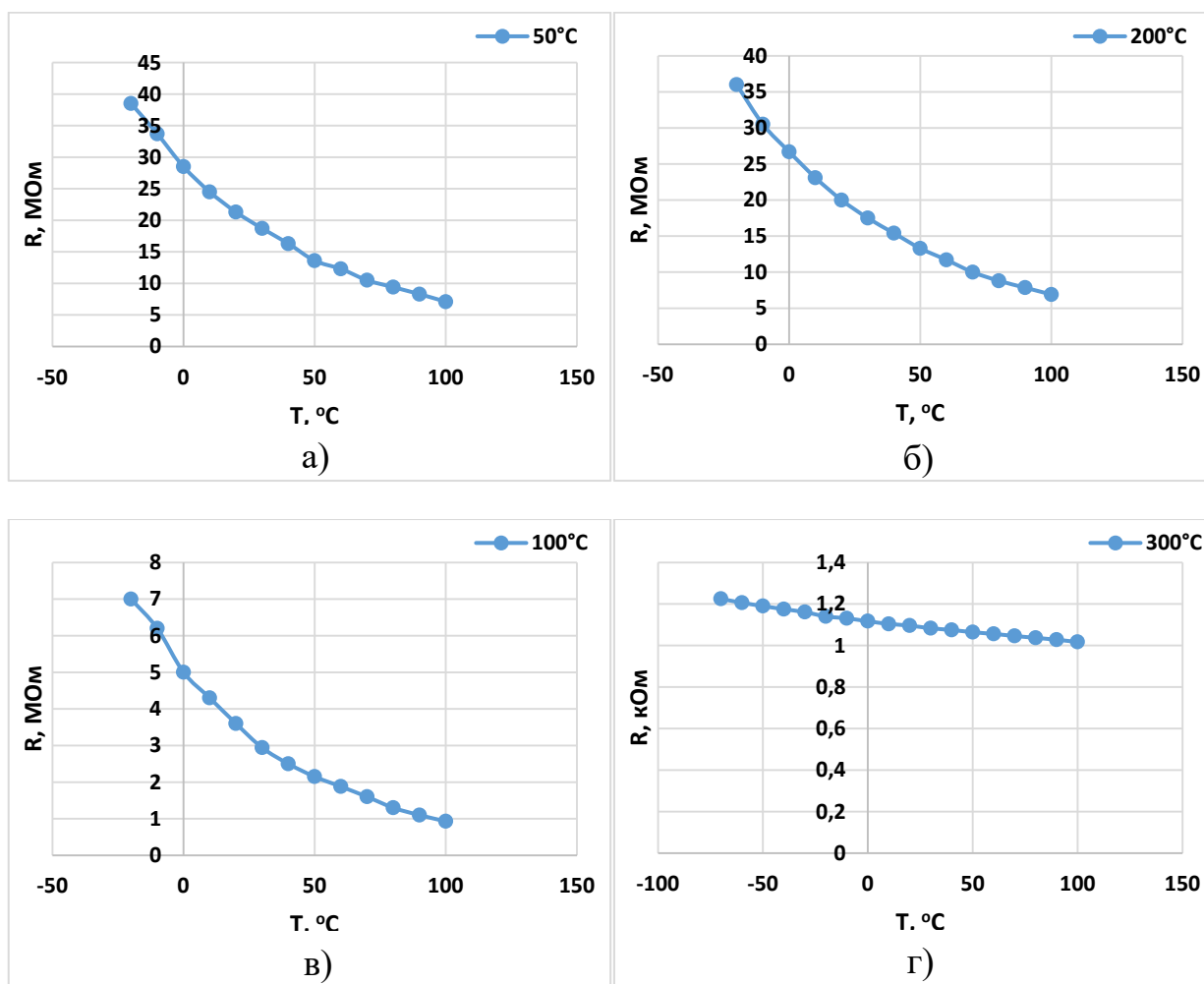


Рисунок 3.15 – Температурна залежність опору плівки оксиду молібдену за різних температур осадження

Тип електропровідності плівок оксиду молібдену визначався методом термозонду. Було показано, що всі плівки мають електронний тип провідності, що добре узгоджується з теорією оксидних матеріалів. Відомо, що MoO_3 – прозорий діелектрик, MoO_2 – провідник коричнево-фіолетового кольору, MoO_x ($x < 3$) – напівметалева плівка n-типу провідності [13]. Знижений стан

окислення оксиду молібдену в плівках MoO_x призводить до утворення дефектної зони нижче зони провідності, що і забезпечує їй електронний тип провідності. Далі в роботі досліджувались темнові ВАХ плівок другої серії і розраховувався їх опір на основі закону Ома за прикладеної напруги 6,5В. На рис.3.16–3.19 представлені темнові ВАХ характеристики плівок оксиду молібдену в залежності від різних технологічних режимів синтезу. Як видно з наведених графіків, невідпалені плівки оксиду молібдену, осаджені на КДБ підкладках, характеризуються лінійною, симетричною темною ВАХ. Для невідпалених плівок оксиду молібдену, осаджених на підкладки КЕФ, характерними є нелінійні, однак симетричні (для температур осадження 50 – 200°C) та лінійні (для температури осадження 300°C) темнові ВАХ. Після відпалу форма темнових ВАХ зазнавала певної видозміни.

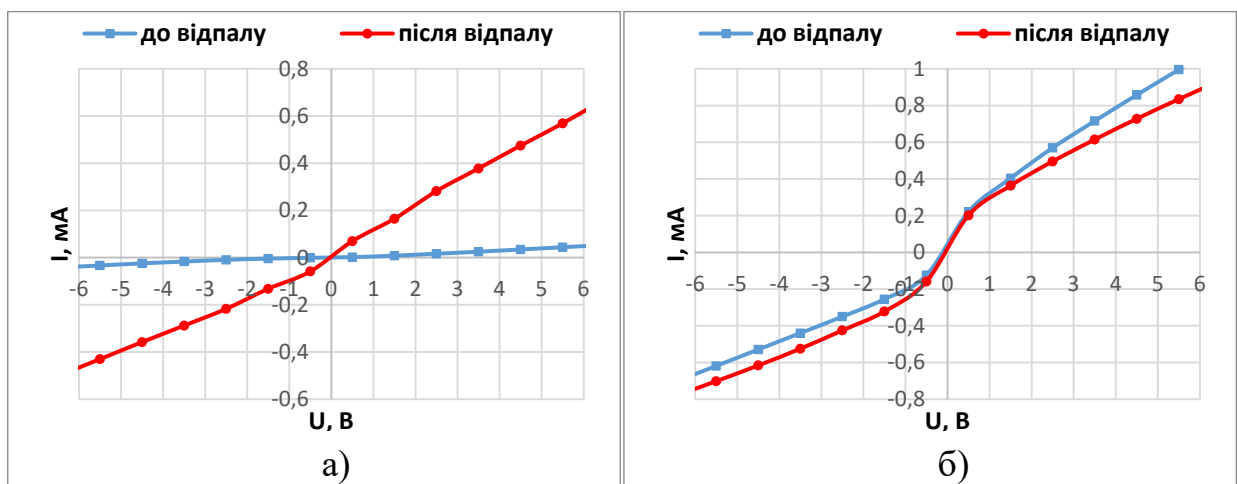


Рисунок 3.16 – Темнові ВАХ плівок, що осаджувались за температури 100°C: а) на КДБ підкладках, б) на КЕФ підкладках

Так, для плівок оксиду молібдену на КДБ підкладці форма ВАХ змінилась лише для температури осадження 200°C – стала несиметричною. В цей час для плівок оксиду молібдену на КЕФ підкладці форма ВАХ змінилась як для температури осадження 200°C – стала несиметричною, так і для температури осадження 300°C – перетворилась з лінійної на нелінійну симетричну ВАХ.

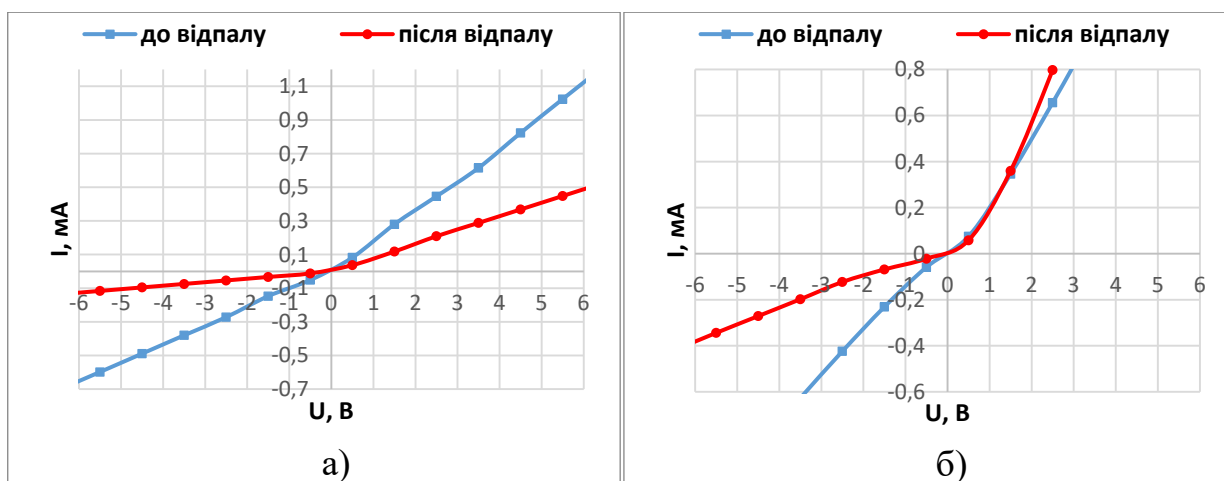


Рисунок 3.17 – Темнові ВАХ плівок, що осаджувались за температури 200°C: а) на КДБ підкладках, б) на КЕФ підкладках

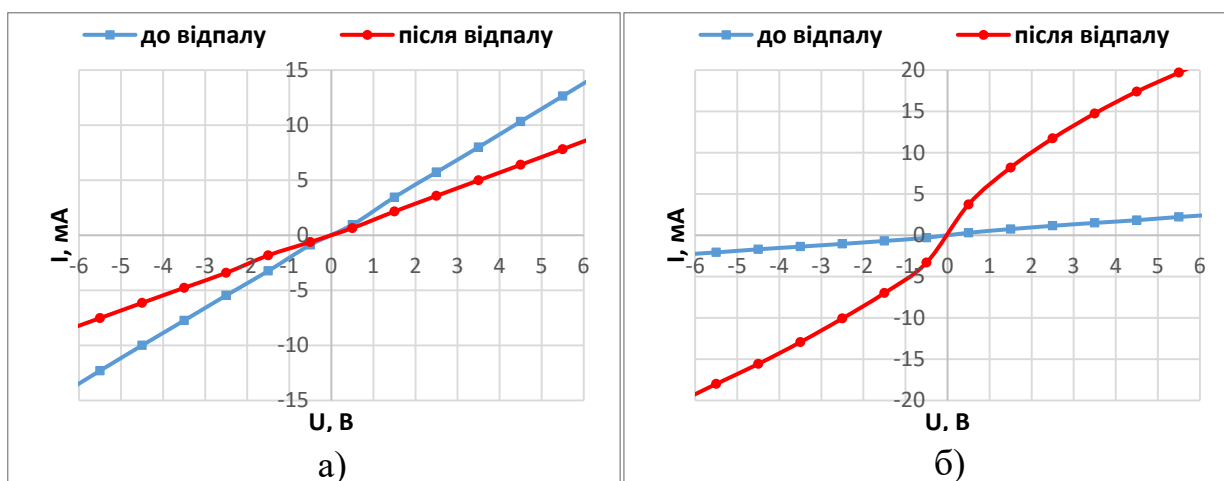


Рисунок 3.18 – Темнові ВАХ плівок, що осаджувались за температури 300°C: а) на КДБ підкладках, б) на КЕФ підкладках

Вплив типу підкладки на електричні властивості плівок. Плівки, що вирощені на КДБ підкладках мають більший опір, ніж плівки, що вирощені на КЕФ практично для всіх температур осадження та незалежно від наявності відпалу (табл.3.5). Опір невідпалених плівок на КДБ за температури осадження 50°C більший за опір плівок, синтезованих на КЕФ, що теж не підлягали відпалу – у 3,6 рази (23 проти 6,25 кОм). Для плівок, що осадженні за температури 100°C, що не підлягали відпалу – більш ніж на порядок (153 проти 9,2 кОм), за 200°C – більший майже у 2 рази. Проте за температури 300°C опір

плівок, вирощених на КДБ підкладках, є меншим, аніж опір плівок, вирощених на КЕФ підкладках, у 6 разів (0,44 проти 2,7 кОм).

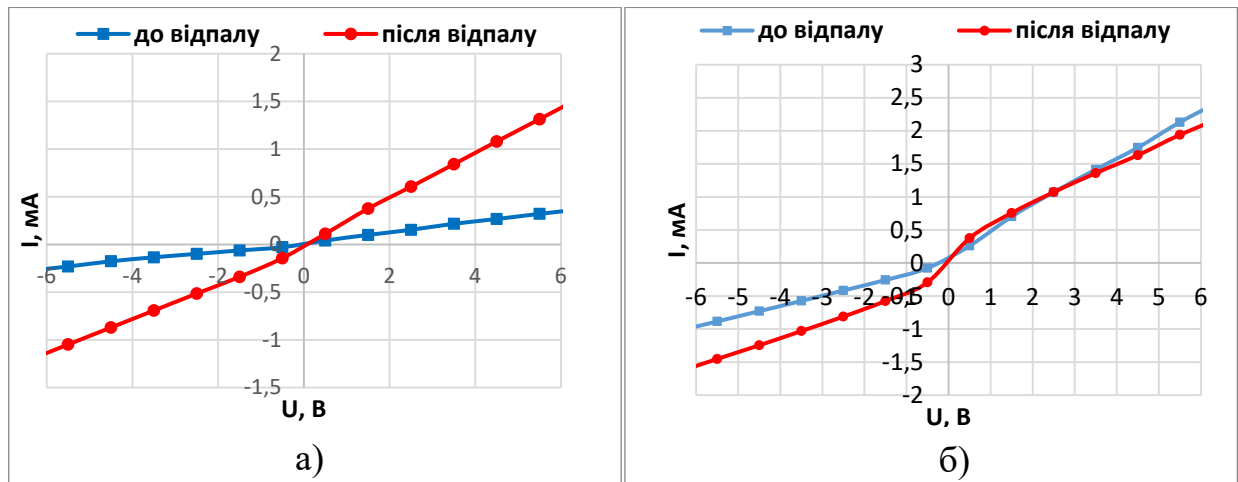


Рисунок 3.19 – Темнові ВАХ плівок, що осаджувались за температури 50°C: а) на КДБ підкладках, б) на КЕФ підкладках

Таблиця 3.5 – Опір плівок в залежності від температури осадження, наявності відпалу та типу підкладки

Наявність відпалу	100°C				200°C			
	КДБ		КЕФ		КДБ		КЕФ	
	R, кОм	U, В	R, кОм	U, В	R, кОм	U, В	R, кОм	U, В
+	13	6,5	8,2	6,5	47	6,5	15,5	6,5
-	153	6,5	9,2	6,5	9,2	6,5	5,2	6,5
Наявність відпалу	300°C				50°C			
	КДБ		КЕФ		КДБ		КЕФ	
	R, кОм	U, В	R, кОм	U, В	R, кОм	U, В	R, кОм	U, В
+	0,73	6,5	0,31	6,5	5,2	6,5	3,9	6,5
-	0,44	6,5	2,7	6,5	23	6,5	6,25	6,5

Опір відпалених плівок, що синтезовані на КДБ за температури 50°C, більший за опір плівок, синтезованих на КЕФ, що теж підлягали відпалу – на 25% (5,2 проти 3,9 кОм), за температури 100°C – на 40% (13 проти 8,2 кОм), за 200°C – більший у 3 рази, а за 300°C – у 2 рази.

Отже, щодо впливу типу підкладки на темнові ВАХ та опір плівок оксиду молібдену можна зробити наступні висновки: плівки на КДБ підкладках

характеризуються переважно лінійною темною ВАХ та більшою величиною темнового опору, аніж плівки, синтезовані на підкладках КЕФ.

Вплив відпалу на електричні властивості плівок. Для плівок, вирощених на КДБ підкладках за низькотемпературного режиму, за наявності відпалу має місце зменшення опору плівки. Так, для плівок, вирощених за 50°C, опір зменшується з 23 кОм до 5,2 кОм (у 4 рази), а за 100°C – з 153 до 12 кОм (на порядок). За високотемпературного режиму синтезу має місце збільшення опору плівки після відпалу. Опір плівок, синтезованих за 200°C, збільшився з 9,2 кОм до 47 кОм, а плівок, вирощених за 300°C – з 0,44 кОм до 0,73 кОм.

Для плівок, вирощених на КЕФ підкладках, після відпалу характерним є зменшення опору плівки. Так, опір плівок, вирощених за температури 50°C, зменшився з 6,25 до 3,9 кОм (на 40%), за 100°C – з 9,19 до 8,2 кОм (на 10%), а за 300°C – з 2,7 до 0,31 кОм (майже на порядок). Проте у випадку осадження за 200°C спостерігається збільшення опору у 3 рази (з 5,2 до 15,5 кОм) після відпалювання плівок. Оскільки зростання опору плівки за температури осадження 200°C на обох типах підкладки супроводжується появою значної нелінійності після відпалу, то очевидно, це пов'язано з перебудовою структурної сітки оксиду молібдену.

Отже, щодо впливу відпалу на темнові ВАХ та опір плівок можна зробити наступні висновки: для більшості температур синтезу на обох підкладках відпал призводить до зменшення опору плівки, окрім температури 200°C, за якої на обох типах підкладки має місце зростання опору матеріалу.

Вплив температури осадження на електричні властивості плівок. Для плівок, що синтезовані на КДБ підкладках з підвищенням температури з 50 до 100°C опір збільшився з 23 до 153 кОм (майже на порядок). Проте при підвищенні температури осадження зі 100 до 200°C, опір зменшився до 9,2 кОм, а при 300°C становив 0,44 кОм. Така ж поведінка спостерігається у плівках, що синтезовані на КЕФ підкладках. За температури 100°C опір зріс з 6,25 кОм до 9,2 кОм на 30%, а при подальшому збільшенні температури осадження

зменшився з 9,2 до 5,2 кОм – майже у 2 рази (за температури 200°C) і за 300°C становив 2,7 кОм.

Проте для відпалених плівок, осаджених на КДБ підкладках, має місце інша поведінка. Опір зростає з 5,2 до 47 кОм (на порядок) при підвищенні температури з 50°C до 200°C, але при подальшому збільшенні її до 300°C опір різко зменшується до 0,73 кОм. Така ж поведінка спостерігається для плівок, що осадженні на КЕФ, які підлягали відпалу. Опір з 50°C до 200°C збільшився з 3,9 кОм до 15,5 кОм (у 4 рази), а за температури 300°C зменшився до 0,31 кОм (у 50 раз).

Отже, щодо впливу температури на темнові ВАХ та опір плівок можна зробити наступні висновки: максимальний опір плівок оксиду молібдену спостерігається для температури осадження 50°C, а мінімальний опір – за температури синтезу 300°C не залежно від інших технологічних факторів (типу підкладки та наявності відпалу). Одержані результати добре узгоджуються з даними електричних вимірювань для першої серії зразків плівок оксиду молібдену.

3.5. Чутливість плівки до видимого та ультрафіолетового випромінювання

Чутливість плівок оксиду молібдену до видимого та ультрафіолетового випромінювання оцінювалась на основі люкс-амперних характеристик (ЛАХ) та коефіцієнтів чутливості. Коефіцієнт фоточутливості розраховувався за формулою:

$$K_{\varphi}^{\text{пл}} = \frac{I_{\varphi 1} - I_{\varphi 2}}{(E_2 - E_1) \cdot U \cdot S},$$

де $K_{\varphi}^{\text{пл}}$ – коефіцієнт фоточутливості ($\frac{\text{мкА}}{\text{лм} \cdot \text{В}}$), $I_{\varphi 1}, I_{\varphi 2}$ – різниця фотострумів на лінійній ділянці ЛАХ (мкА), E_2, E_1 – відповідні їм значення світлового потоку на ЛАХ (лм), U – максимальна зворотня напруги (6,5 В), S – площа між контактами (1 см^2).

Коефіцієнт чутливості до ультрафіолетового світла розраховувався за формулою:

$$K_{\text{уф}}^{\text{пл}} = \frac{I_{\text{уф}} - I_{\text{т}}}{P},$$

де $K_{\text{уф}}^{\text{пл}}$ – коефіцієнт УФ-чутливості ($\frac{\text{мкА}}{\text{Вт}}$), $I_{\text{уф}}$, $I_{\text{т}}$ – струм при освітленні ультрафіолетом та в темновому режимі відповідно (мкА), P – потужність ультрафіолетової лампи (12 Вт).

На рис. 3.20 – 3.24 представлені ЛАХ плівок MoO_x , синтезованих за різних температурних режимів на КДБ та КЕФ підкладках.

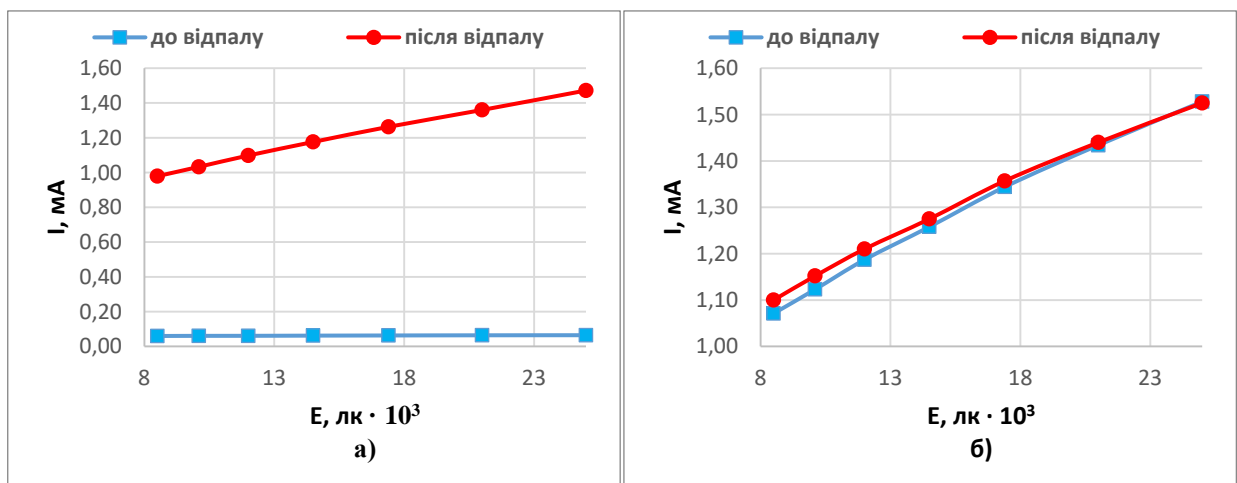


Рисунок 3.20 – ЛАХ плівок, що осаджувались за температури 100°C:

а) на КДБ підкладках, б) на КЕФ підкладках

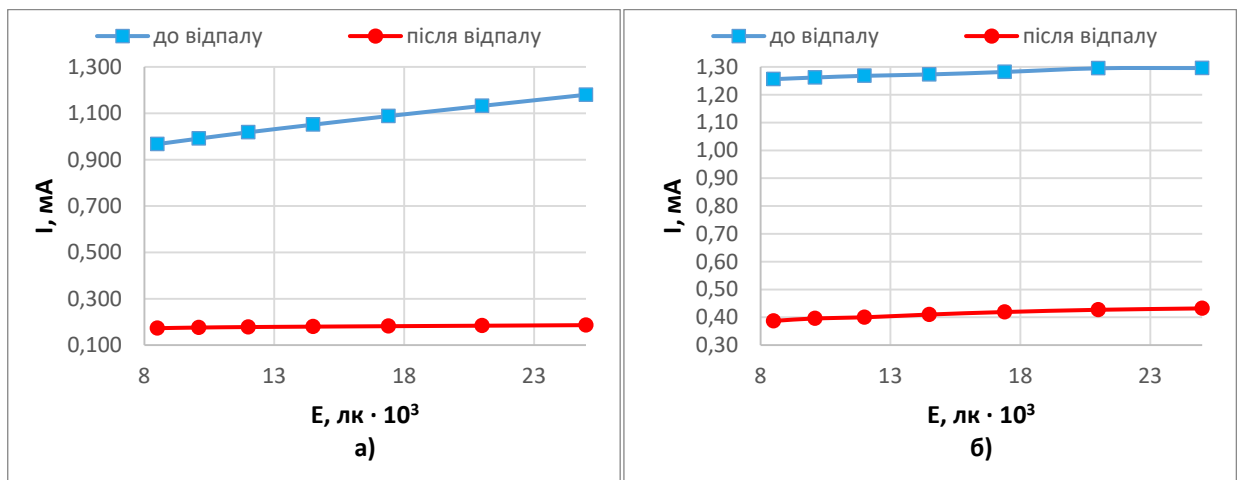


Рисунок 3.21 – ЛАХ плівок, що осаджувались за температури 200°C:

а) на КДБ підкладках, б) на КЕФ підкладках

Як видно з наведених графіків, не залежно від умов синтезу ЛАХ всіх плівок були практично лінійні. Розраховані коефіцієнти фото- та УФ-чутливості зведені у табл..3.6.

Вплив відпалу на фото- та УФ-чутливість плівок. Вплив відпалу на фоточутливість плівок, осаджених на КДБ підкладках за низькотемпературних режимів синтезу: має місце зростання коефіцієнта фоточутливості (K_{ϕ}). Так, за температури 50°C K_{ϕ} зріс з 50 до 74 $\frac{\text{мкА}}{\text{лм}\cdot\text{В}}$ (на 30%) за наявності відпалу.

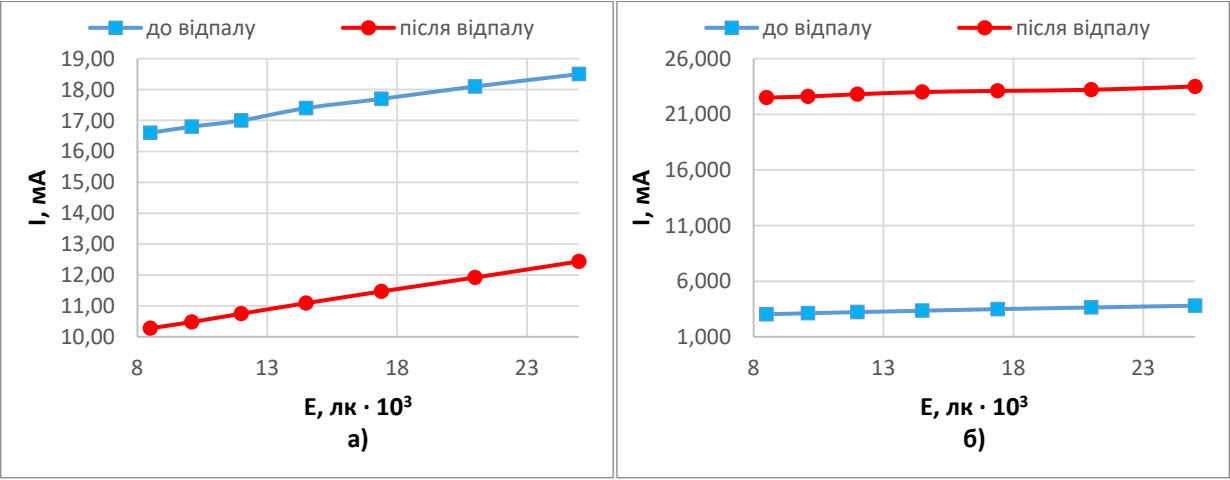


Рисунок 3.22 – ЛАХ плівок, що осаджувались за температури 300°C:
а) на КДБ підкладках, б) на КЕФ підкладках

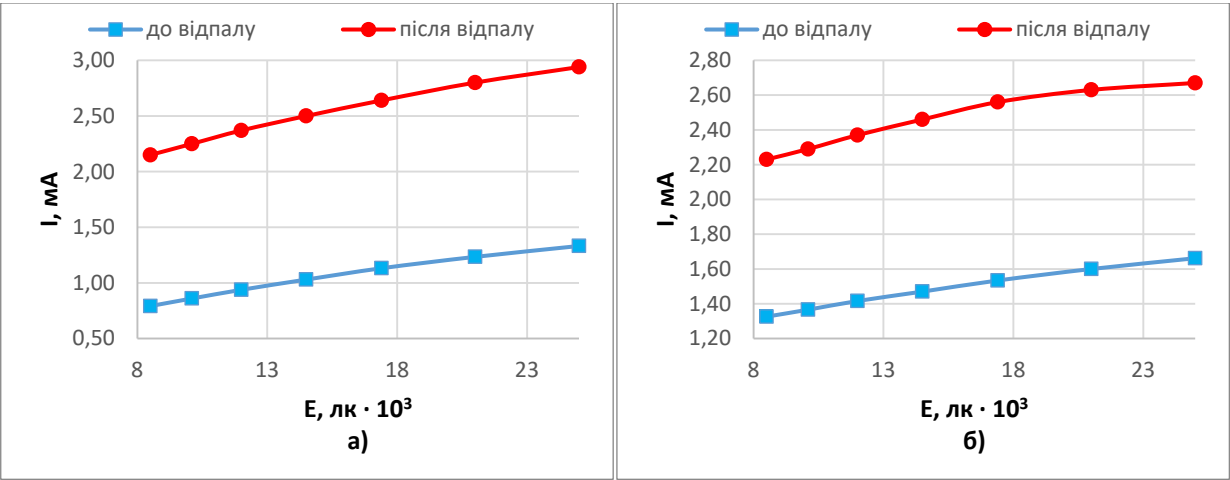


Рисунок 3.23 – ЛАХ плівок, що осаджувались за температури 50°C:
а) на КДБ підкладках, б) на КЕФ підкладках

За температури 100°C коефіцієнт фоточутливості збільшився на порядок (з 0,42 до $46 \frac{\text{мкА}}{\text{лм} \cdot \text{В}}$). За температури 300°C спостерігається зростання коефіцієнта фоточутливості з 177 до $202 \frac{\text{мкА}}{\text{лм} \cdot \text{В}}$ (на 10%). Проте за температури 200°C спостерігається зменшення $K_{\text{ф}}$ з 20 до $1,22 \frac{\text{мкА}}{\text{лм} \cdot \text{В}}$ (у 20 разів). Щодо чутливості до ультрафіолетового світла, то відпал в основному зменшує коефіцієнт фоточутливості. Для плівок, що були синтезовані за 50°C, $K_{\text{уф}}$ зменшився з 3,75 до $2,25 \frac{\text{мкА}}{\text{Вт}}$ (на 40%), за 200°C – з 4,42 до $0,34 \frac{\text{мкА}}{\text{Вт}}$ (на порядок) і за 300°C з 16,67 до $8,33 \frac{\text{мкА}}{\text{Вт}}$ (у 2 рази). Проте за температури 100°C спостерігається підвищення $K_{\text{уф}}$ у 7,5 разів (з 0,62 до $4,7 \frac{\text{мкА}}{\text{Вт}}$).

Таблиця 3.6 – Коефіцієнт фоточутливості та чутливості до УФ світла в залежності від типу підкладки, наявності відпалу та температури осадження

Наявність відпалу	100°C				200°C			
	КДБ		КЕФ		КДБ		КЕФ	
	$K_{\text{ф}}, \frac{\text{мкА}}{\text{лм} \cdot \text{В}}$	$K_{\text{уф}}, \frac{\text{мкА}}{\text{Вт}}$	$K_{\text{ф}}, \frac{\text{мкА}}{\text{лм} \cdot \text{В}}$	$K_{\text{уф}}, \frac{\text{мкА}}{\text{Вт}}$	$K_{\text{ф}}, \frac{\text{мкА}}{\text{лм} \cdot \text{В}}$	$K_{\text{уф}}, \frac{\text{мкА}}{\text{Вт}}$	$K_{\text{ф}}, \frac{\text{мкА}}{\text{лм} \cdot \text{В}}$	$K_{\text{уф}}, \frac{\text{мкА}}{\text{Вт}}$
+	46	4,7	40	2,25	1,22	0,34	1,92	1
-	0,42	0,62	36	1,33	20	4,42	0,38	3,33
Наявність відпалу	300°C				50°C			
	КДБ		КЕФ		КДБ		КЕФ	
	$K_{\text{ф}}, \frac{\text{мкА}}{\text{лм} \cdot \text{В}}$	$K_{\text{уф}}, \frac{\text{мкА}}{\text{Вт}}$	$K_{\text{ф}}, \frac{\text{мкА}}{\text{лм} \cdot \text{В}}$	$K_{\text{уф}}, \frac{\text{мкА}}{\text{Вт}}$	$K_{\text{ф}}, \frac{\text{мкА}}{\text{лм} \cdot \text{В}}$	$K_{\text{уф}}, \frac{\text{мкА}}{\text{Вт}}$	$K_{\text{ф}}, \frac{\text{мкА}}{\text{лм} \cdot \text{В}}$	$K_{\text{уф}}, \frac{\text{мкА}}{\text{Вт}}$
+	202	8,33	93	0	74	2,25	41	0,83
-	177	16,7	72	2,5	50	3,75	31	1,00

Для плівок, що осаджувались на КЕФ, спостерігається покращення фоточутливості плівок після відпалу. А саме для плівок, що осаджені за температури 50°C $K_{\text{ф}}$ зріс з 50 до $74 \frac{\text{мкА}}{\text{лм} \cdot \text{В}}$ (на 30%). За температури 100°C коефіцієнт фоточутливості збільшився на порядок з 0,42 до $46 \frac{\text{мкА}}{\text{лм} \cdot \text{В}}$. За температури 300°C спостерігається зростання коефіцієнта фоточутливості з 177

до $202 \frac{\text{мА}}{\text{лм}\cdot\text{В}}$ (на 10%). Проте за температури 200°C спостерігається зменшення коефіцієнта фоточутливості з 20 до $1,22 \frac{\text{мкА}}{\text{лм}\cdot\text{В}}$ (у 20 разів). Для $K_{\text{уф}}$ плівок, що синтезовані на КЕФ, має місце або зменшення після відпалу, або ж відпалу не впливає на УФ-чутливість.

Отже, щодо впливу відпалу на коефіцієнт фото- та УФ-чутливості можна зробити наступні висновки: відпал призводить до однозначного покращення фоточутливих властивостей плівок оксиду молібдену для всіх режимів синтезу, крім температури осадження 200°C , в той час як УФ-чутливість практично для всіх плівок зменшувалась за наявності відпалу.

Вплив типу підкладки на фото- та УФ-чутливість. $K_{\text{ф}}$ невідпалених плівок на КДБ підкладках в основному в рази більші за коефіцієнти фоточутливості плівок на КЕФ підкладках. Так, $K_{\text{ф}}$ плівок, синтезованих за 50°C на КДБ підкладках, становить $50 \frac{\text{мкА}}{\text{лм}\cdot\text{В}}$, а $K_{\text{ф}}$ плівок на КЕФ – $31 \frac{\text{мА}}{\text{лм}\cdot\text{В}}$ (різниця на 40%). Для плівок, вирощених за 200°C – різниця у більш ніж 50 раз ($20 \frac{\text{мкА}}{\text{лм}\cdot\text{В}}$ проти $0,38 \frac{\text{мА}}{\text{лм}\cdot\text{В}}$). За 300°C – різниця у 2,5 рази ($177 \frac{\text{мкА}}{\text{лм}\cdot\text{В}}$ проти $72 \frac{\text{мкА}}{\text{лм}\cdot\text{В}}$). Проте для 100°C спостерігається протилежна тенденція. $K_{\text{ф}}$ плівок на КЕФ підкладках становить $36 \frac{\text{мкА}}{\text{лм}\cdot\text{В}}$, а $K_{\text{ф}}$ плівок на КДБ – $0,42 \frac{\text{мкА}}{\text{лм}\cdot\text{В}}$ (майже на 2 порядки).

$K_{\text{ф}}$ плівок, синтезованих на КДБ підкладках, за 50°C ($74 \frac{\text{мкА}}{\text{лм}\cdot\text{В}}$) більший за $K_{\text{ф}}$ плівок на КЕФ підкладках ($41 \frac{\text{мА}}{\text{лм}\cdot\text{В}}$) майже в 2 рази. Для плівок, вирощених за 300°C – коефіцієнти також відрізняються в 2 рази ($202 \frac{\text{мкА}}{\text{лм}\cdot\text{В}}$ проти $93 \frac{\text{мА}}{\text{лм}\cdot\text{В}}$). Для інших температурних режимів тип підкладки не створює суттєвого впливу.

Коефіцієнт чутливості до УФ невідпалених плівок має схожу поведінку з $K_{\text{ф}}$. $K_{\text{уф}}$ плівок, синтезованих за 50°C на КДБ підкладках, більший за $K_{\text{уф}}$ плівок на КЕФ майже у 4 рази ($3,75 \frac{\text{мкА}}{\text{Вт}}$ проти $1 \frac{\text{мкА}}{\text{Вт}}$). Для плівок вирощених за 200°C – коефіцієнти відрізняються на 25% ($4,42 \frac{\text{мкА}}{\text{Вт}}$ проти $3,33 \frac{\text{мкА}}{\text{Вт}}$). За 300°C – ця

різниця найбільша. Так, $K_{уф}$ плівок на КДБ підкладках становить $16,7 \frac{\text{мкА}}{\text{Вт}}$, а $K_{уф}$ плівок на КЕФ підкладках – $2,5 \frac{\text{мкА}}{\text{Вт}}$ (у 6,5 разів). Для плівок, вирощених за 100°C , навпаки, $K_{уф}$ плівок на КЕФ підкладках становить $0,62 \frac{\text{мкА}}{\text{Вт}}$, а $K_{уф}$ плівок на КДБ – $1,33 \frac{\text{мкА}}{\text{Вт}}$ (у 2 рази). Для плівок, що відпалювались, $K_{уф}$ плівок, синтезованих за 50°C на КДБ підкладках, більший за $K_{уф}$ плівок на КЕФ майже у 4 рази ($2,25 \frac{\text{мкА}}{\text{Вт}}$ проти $0,83 \frac{\text{мкА}}{\text{Вт}}$). Для плівок, вирощених за 100°C – коефіцієнти відрізняються на 25% ($4,7 \text{ мкА/Вт}$ проти $2,25 \frac{\text{мкА}}{\text{Вт}}$). Проте для відпалених плівок, що осадженні за 200°C – $K_{уф}$ плівок на КДБ підкладках ($0,34 \frac{\text{мкА}}{\text{Вт}}$), менший за $K_{уф}$ плівок на КЕФ підкладках $1 \frac{\text{мкА}}{\text{Вт}}$ (у 3 рази). Плівки на КЕФ, синтезовані за 300°C , не проявляють чутливості до УФ.

Отже, щодо впливу типу підкладки на коефіцієнт фото- та УФ-чутливості можна зробити наступні висновки: $K_{ф}$ та $K_{уф}$ плівок, синтезованих на КДБ підкладках, набагато більші за відповідні коефіцієнти плівок на КЕФ підкладках (крім невідпалених плівок, вирощених за 100°C , та відпалених плівок, що були синтезовані за 200°C).

Вплив температури осадження на фото- та УФ-чутливість. $K_{ф}$ невідпалених плівок, осаджених на КДБ підкладках, за низькотемпературних режимів зменшується на 2 порядки з $50 \frac{\text{мкА}}{\text{лм}\cdot\text{В}}$ до $0,42 \frac{\text{мкА}}{\text{лм}\cdot\text{В}}$. Для плівок, що синтезовані за високотемпературних режимів, при збільшенні температури осадження спостерігається зростання коефіцієнта фоточутливості з 20 до $177 \frac{\text{мкА}}{\text{лм}\cdot\text{В}}$ (майже на порядок). Така ж поведінка спостерігається для $K_{уф}$. За низьких температур $K_{уф}$ плівок на КДБ підкладках зменшився з 3,75 до $0,62 \frac{\text{мкА}}{\text{лм}\cdot\text{В}}$. Проте за високотемпературних режимів спостерігається різке зростання $K_{уф}$, з 4,42 до $16,7 \frac{\text{мкА}}{\text{лм}\cdot\text{В}}$ (в 4 рази). Тобто для таких плівок найменшу чутливість до світла та УФ проявляють плівки, що осадженні за 100°C , а максимальну чутливість – плівки, осаджені за 300°C .

Для невідпалених плівок, осаджених на КЕФ спостерігається інша поведінка: за низькотемпературних режимів осадження K_{ϕ} , майже не змінюється. Проте за високотемпературних режимів: має місце різке зростання K_{ϕ} з 0,38 до $72 \frac{\text{мкА}}{\text{лм}\cdot\text{В}}$ (більш, ніж на 2 порядки). Для $K_{\text{уф}}$ за низьких температур осадження не спостерігається значного впливу. В той час як для високотемпературних режимів має місце зменшення $K_{\text{уф}}$ з 3,33 до $2,5 \frac{\text{мкА}}{\text{лм}\cdot\text{В}}$ (на 25%). Для таких плівок найменшу фоточутливість проявляє плівка, осаджена за 200°C, а максимальну фоточутливість – плівка, осаджена за 300°C. Найменшу чутливість до УФ проявляють плівки осаджені за 50°C а максимальну чутливість – плівка, осаджена за 200°C.

Для K_{ϕ} відпалених плівок на КДБ підкладках зберігається тенденція, така як для невідпалених. Так, при збільшенні температури з 50 до 100°C спостерігається зменшення K_{ϕ} з 74 до $46 \frac{\text{мкА}}{\text{лм}\cdot\text{В}}$. А за високотемпературних режимів має місце зростання коефіцієнта чутливості з 1,22 до $202 \frac{\text{мкА}}{\text{лм}\cdot\text{В}}$ (більш ніж на 2 порядки). Для таких плівок найменшу фоточутливість проявляє плівка, осаджена за 200°C, а максимальну фоточутливість – плівка, осаджена за 300°C. $K_{\text{уф}}$ відпалених плівок має дещо інший характер зміни в залежності від температурних режимів, аніж $K_{\text{уф}}$ невідпалених зразків. За низьких температур $K_{\text{уф}}$ плівок, що підлягали відпалу, на КДБ підкладках збільшився з 2,25 до $4,7 \frac{\text{мкА}}{\text{Вт}}$, а за високих температур також має місце зростання $K_{\text{уф}}$, з 0,34 до $8,33 \frac{\text{мкА}}{\text{Вт}}$ (у 25 разів).

Для відпалених плівок, осаджених на КЕФ за низьких температур, K_{ϕ} майже не змінюється. Проте за високих температур має місце різке зростання K_{ϕ} з 1,92 до $93 \frac{\text{мкА}}{\text{Вт}}$ (більш, ніж на порядок). Для таких плівок найменшу фоточутливість проявляє плівка, осаджена за 200°C, а максимальну фоточутливість – плівка, осаджена за 300°C. Для плівок, що осаджені на КЕФ

підкладках для всіх температурних режимів, окрім 100°C, спостерігається не значний вплив температури на $K_{уф}$. При 100°C $K_{уф}$ становить $2,25 \frac{\text{мкА}}{\text{Вт}}$.

Отже, щодо впливу температурних режимів осадження на коефіцієнт фото- та УФ-чутливості можна зробити наступні висновки: незалежно від типу підкладки та наявності відпалу максимальне значення фоточутливості спостерігається за температури осадження 300 °C, для УФ-чутливості плівок на КДБ підкладках – аналогічно, а на КЕФ підкладках – максимальні значення $K_{уф}$ спостерігається за нижчих температур (100 або 200 °C).

4. СИНТЕЗ ТА ВИМІРЮВАННЯ ОСНОВНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГЕТЕРОПЕРЕХОДІВ c-Si–MoO_x

4.1 Технологія синтезу гетеропереходів c-Si–MoO_x

Технологія синтезу гетеропереходів c-Si–MoO_x ґрунтується на технології синтезу тонких плівок оксиду молібдену, що була описана у підрозділі 3.1. Для вимірювання фізичних властивостей гетеропереходів дана технологія містила 2 додаткові операції.

Нанесення тильного контакту. Суцільна плівка тильного контакту Al осаджувалась на установці Катод 1М методом магнетронного розпилення алюмінієвої мішені. Режим осадження: тиск аргону $3 \cdot 10^{-7}$ мм. рт. ст. при напрузі на мішені в 400 кВ, $I = 4$ А, протягом 40 хв. Товщина одержаного шару Al становила 1,5 мкм.

Нанесення просвітлюючого покриття ІТО. Осадження плівки ІТО на фронтальну поверхню гетеропереходу відбувалося методом реактивно-магнетронного розпилення мішені складу In:Sn (92,5:7,5). Режим осадження: $I=750$ мА, $U=55$ В, $T=120^\circ\text{C}$, $p=10^{-3}$ мм рт ст, в атмосфері Ar:O₂ (70:30). Товщина одержаних плівок становила близько 80 нм.

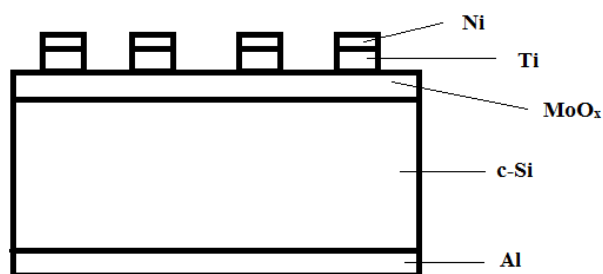


Рисунок 4.1 – Схематична структура гетеропереходу c-Si – MoO_x

Схематична структура гетеропереходу c-Si – MoO_x наведена на рис.4.1.

4.2 Електричні характеристики гетеропереходів c-Si – MoO_x

В роботі досліджувались темнові ВАХ гетеропереходів (ГП) c-Si-MoO_x для плівок другої серії (рис.4.2–4.5) і розраховувалися їх коефіцієнти випрямлення за прикладеної напруги 0,5В за формулою:

$$K_{\text{випр}} = \frac{I_{\text{пр}}}{I_{\text{зв}}},$$

де $K_{\text{випр}}$ – коефіцієнт випрямлення, $I_{\text{пр}}$ – струм прямої гілки ВАХ при $U = 0,5$ В, $I_{\text{зв}}$ – зворотної гілки ВАХ при $U = 0,5$ В. Результати розрахунків занесені до табл. 4.1

З наведених графіків видно, що до відпалу не залежно від технологічних умов синтезу плівки оксиду молібдену (типу та температури підкладки) на межі поділу плівка-підкладка формується бар'єр, який характеризується випрямляючими властивостями. Відпал суттєво погіршує випрямляючі властивості лише гетеропереходу, синтезованого за температури 300°C, на обох типах підкладок.

Вплив відпалу на електричні характеристики ГП. Вплив відпалу на електричні характеристики ГП для плівок, вирощених на КДБ підкладках: відпал в основному погіршує випрямляючі властивості гетеропереходів. Для плівок, вирощених за 50°C, 200°C та 300°C має місце зменшення $K_{\text{випр}}$ з 295 до 121 (у 2,5 рази), з 83 до 16 (у 5 раз) і з 14 до 1 (у 14 разів) відповідно. Проте для плівок, синтезованих за 100°C, спостерігається збільшення $K_{\text{випр}}$ від 0,048 до 214 (на 4 порядки).

У випадку ГП на КЕФ підкладках, $K_{\text{випр}}$ збільшується для плівок, вирощених за 50°C та 200°C. Для 50°C коефіцієнт випрямлення збільшується з 7,1 до 35,4 (у 5 раз), а для плівок, що вирощені за 200°C з 1,6 до 9,1 (майже у 6 разів). Для плівок, осаджених за 100°C та 300°C, має місце зменшення $K_{\text{випр}}$ на порядок, з 62 до 6,5 і з 13,5 до 1,09 відповідно.

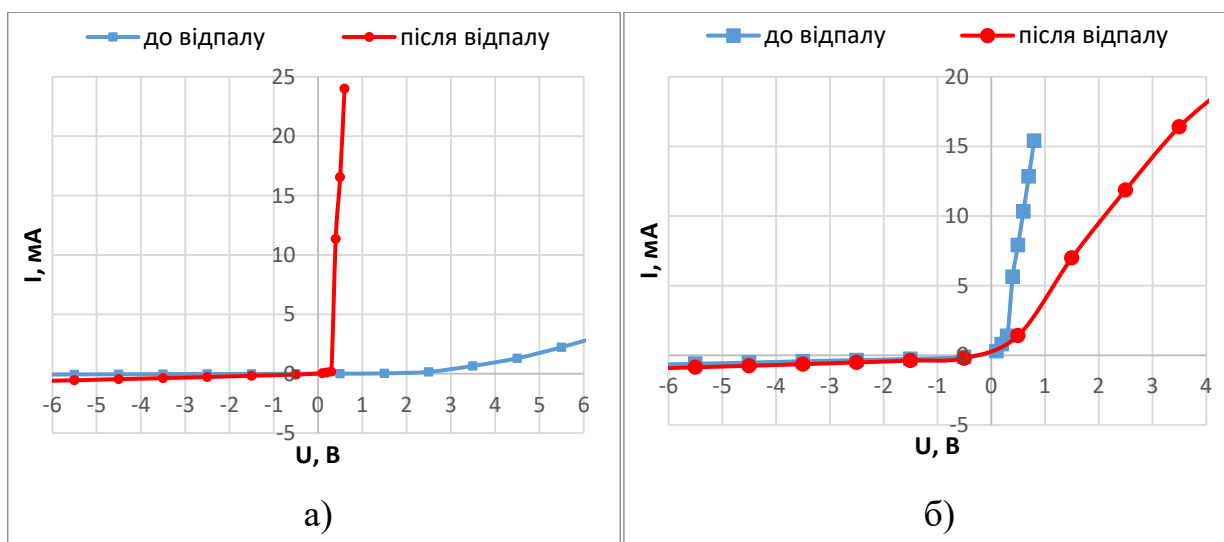


Рисунок 4.2 – ВАХ ГП, що осаджувались за температури 100°C:

а) на КДБ підкладках, б) на КЕФ підкладках

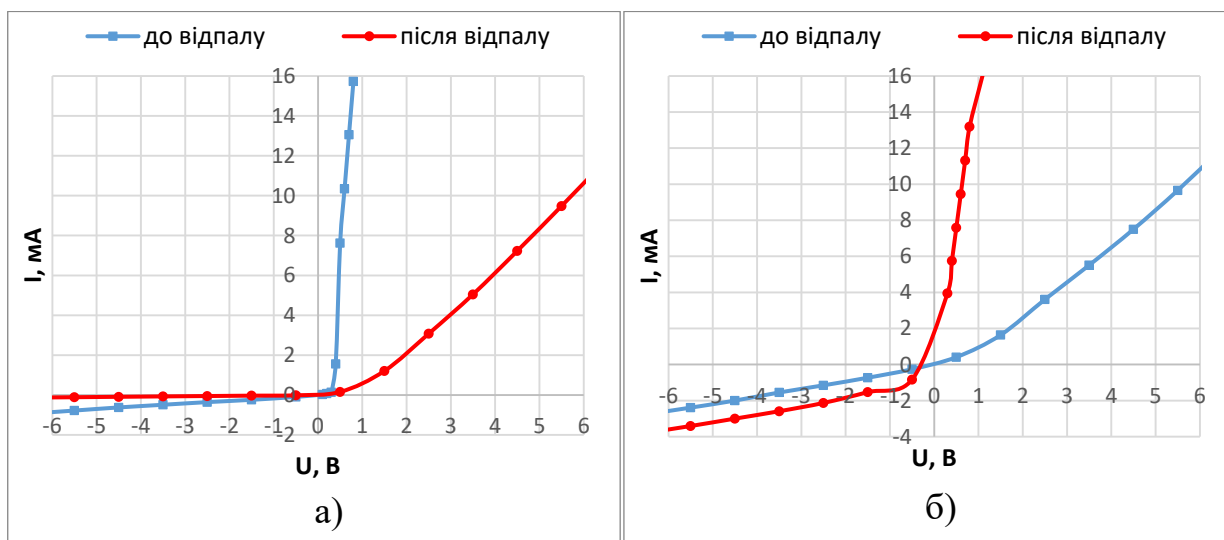


Рисунок 4.3 – ВАХ ГП, що осаджувались за температури 200°C:

а) на КДБ підкладках, б) на КЕФ підкладках

Отже, щодо впливу відпалу на ВАХ ГП можна зробити наступні висновки: в переважній більшості випадків відпал призводить до погіршення випрямляючих властивостей ГП, як на підкладках КЕФ, так і КДБ, відпал позитивно впливає на випрямляючі властивості ГП лише для плівок на КДБ за температури осадження 100°C та для плівок на КЕФ підкладках, що вирощені за температури 50°C та 200°C.

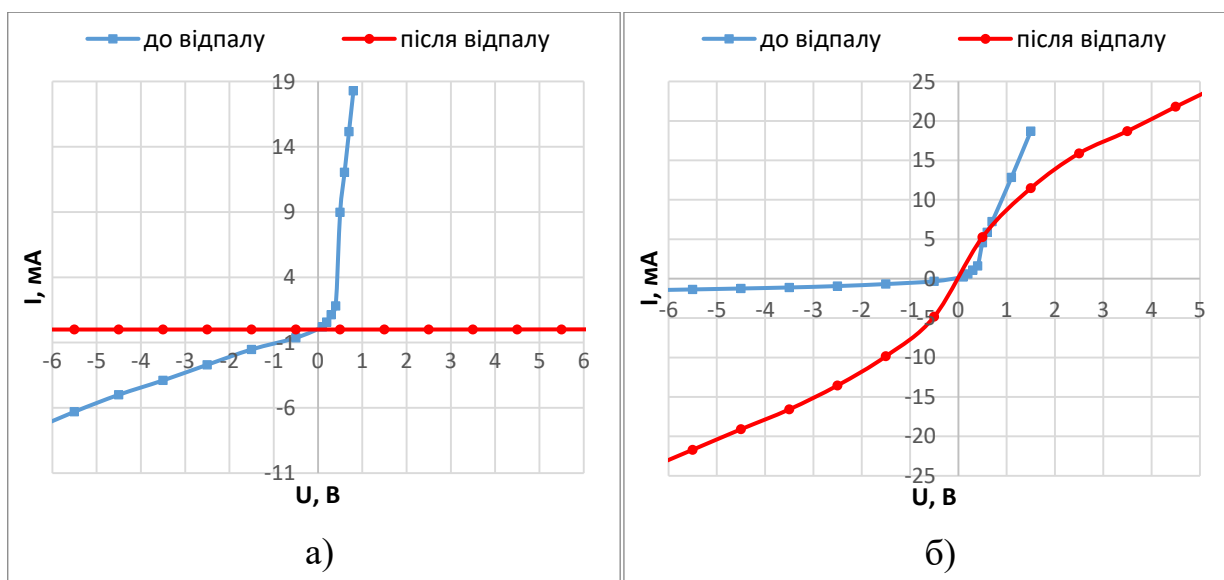


Рисунок 4.4 – ВАХ ГП, що осаджувались за температури 300°C:

а) на КДБ підкладках, б) на КЕФ підкладках

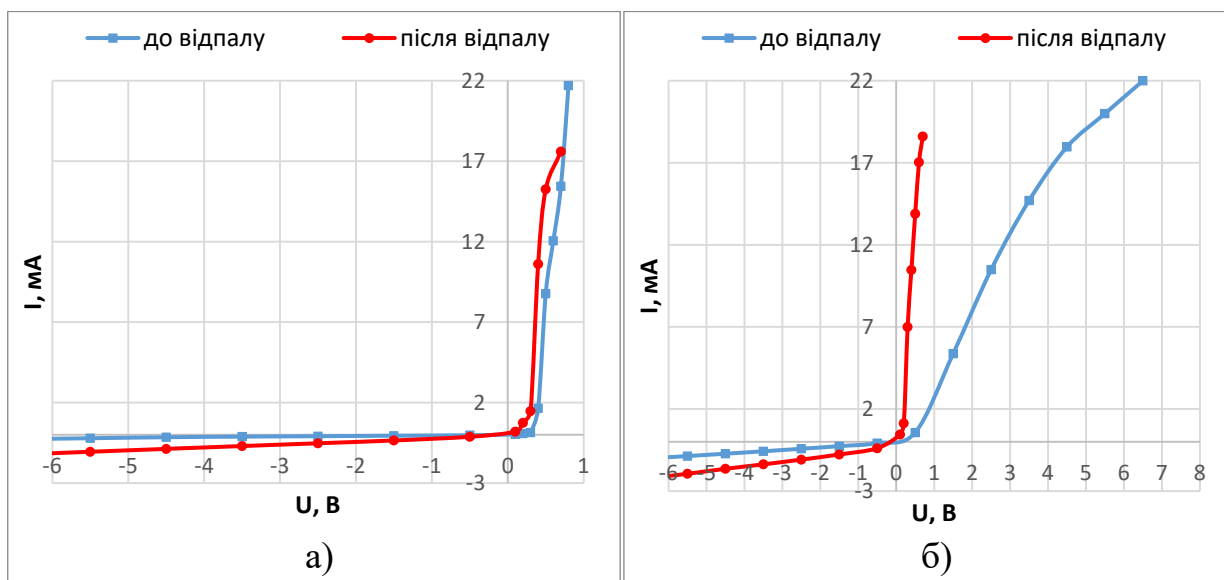


Рисунок 4.5 – ВАХ ГП, що осаджувались за температури 50°C:

а) на КДБ підкладках, б) на КЕФ підкладках

Вплив типу підкладки на електричні характеристики ГП.

Випрямляючі властивості ГП для плівок MoO_x , вирощених на КДБ підкладках в основному кращі, ніж для плівок на КЕФ. Для невідпалених плівок, вирощених за 50°C, при заміні підкладки з КДБ на КЕФ коефіцієнт випрямлення зменшиться в 40 раз (з 295 до 7,1). Для невідпалених плівок, синтезованих за 200°C, відбувається те ж саме: $K_{\text{випр}}$ зменшився з 83 до 1,6 (більш ніж на порядок). Проте для плівок, що були вирощені за 100°C,

спостерігається протилежна тенденція. При заміні підкладки з КДБ на КЕФ отримали збільшення $K_{\text{випр}}$ з 0,048 до 62 (на 3 порядки). Для невідпалених плівок, що були синтезовані за 300°C, не спостерігається суттєвого впливу типу підкладки на випрямляючі властивості ГП.

Таблиця 4.1 – Коефіцієнт випрямлення гетеропереходів в залежності від наявності відпалу, температури осадження та типу підкладки

Наявність відпалу	100°C				200°C			
	КДБ		КЕФ		КДБ		КЕФ	
	$K_{\text{випр}}$	U, В	$K_{\text{випр}}$	U, В	$K_{\text{випр}}$	U, В	$K_{\text{випр}}$	U, В
+	214	0,5	6,5	0,5	16	0,5	9,1	0,5
-	0,048	0,5	62	0,5	83	0,5	1,6	0,5
Наявність відпалу	300°C				50°C			
	КДБ		КЕФ		КДБ		КЕФ	
	$K_{\text{випр}}$	U, В	$K_{\text{випр}}$	U, В	$K_{\text{випр}}$	U, В	$K_{\text{випр}}$	U, В
+	1	0,5	1,09	0,5	121	0,5	35,4	0,5
-	14	0,5	13,5	0,5	295	0,5	7,1	0,5

Для відпалених плівок у всіх режимах, окрім 300°C, ГП на КДБ мають більші значення коефіцієнтів випрямлення. Для плівок, що піддавались відпалу, вирощених за 50°C, 100°C та 200°C, коефіцієнт випрямлення плівок на КДБ більший у 3,5 рази (121 проти 35,4), у 32 рази (214 проти 6,5) та майже у 2 рази (16 проти 9,1) відповідно. Для температури осадження плівки 300 °C заміна підкладки не здійснювала впливу на випрямляючі властивості ГП.

Отже, щодо впливу типу підкладки на ВАХ ГП можна зробити такі висновки: ГП на КДБ підкладках характеризуються кращими випрямляючими властивостями, аніж ГП на КЕФ підкладках.

Вплив температури осадження на електричні характеристики ГП.

Серед невідпалених плівок, синтезованих на КДБ підкладках, найкращі випрямляючі властивості має плівка, вирощена за температури 50°C – 295. Підвищення температури осадження негативно впливає на $K_{\text{випр}}$. Так, збільшивши температуру до 100°C, коефіцієнт випрямлення знизився на 3 порядки (до 0,048), до 200°C знизився у 3,5 рази (до 83), до 300°C – знизився на 2 порядки (до 14).

Для невідпалених плівок на КЕФ підкладках найбільший $K_{\text{випр}}$ отримали для плівок, що синтезовані за 100°C – 62. Так, при збільшенні температури осадження з 50°C до 100°C коефіцієнт випрямлення зріс з 7,1 до 62 (майже на порядок). Проте для плівок, що синтезовані за 200°C та 300°C $K_{\text{випр}}$ має місце зменшення до 1,6 (у 40 раз) та до 13,5 (у 4,5 разів) відповідно.

Серед відпалених плівок, синтезованих на КДБ підкладках, найкращі випрямляючі властивості має плівка, вирощена за температури 100°C – 214. Так, $K_{\text{випр}}$ плівок, що осадженні за 100°C , більший за плівки, що синтезовані за 50°C у 2 рази (214 проти 121). Проте для плівок, що синтезовані за 200°C та 300°C , $K_{\text{випр}}$ зменшується до 16 (на порядок) та до 1 (на 2 порядки) відповідно.

Для відпалених плівок на КЕФ підкладках найбільший $K_{\text{випр}}$ отримали для плівок, що синтезовані за 50°C – 35,4. Збільшення температури синтезу негативно впливає на випрямляючі властивості плівок. Так, при збільшенні температури осадження з 50°C до 100°C коефіцієнт випрямлення зменшився до 6,5 (у 5,5 разів). Збільшення температури синтезу до 200°C та 300°C призводить до зменшення коефіцієнта випрямлення до 9,1 (майже в 4 рази) та до 1,09 (на порядок) відповідно.

Отже, щодо впливу температури осадження плівок на електричні властивості ГП можна зробити наступні висновки: для ГП як на КДБ, так і на КЕФ кращі випрямляючі властивості спостерігаються для плівок, вирощених за низькотемпературних режимів осадження (не залежно від наявності відпалу).

4.3 Чутливість гетеропереходів c-Si-MoO_x до видимого та ультрафіолетового випромінювання

Чутливість ГП на основі плівок оксиду молібдену до видимого та ультрафіолетового випромінювання оцінювалась на основі люкс-амперних характеристик (ЛАХ) та коефіцієнтів чутливості. Коефіцієнти фото- та УФ-чутливості розраховувалися за формулами, наведеними у підрозділі 3.5.

На рис. 4.6 – 4.9 представлені ЛАХ плівок MoO_x , синтезованих за різних температурних режимів на КДБ та КЕФ підкладках. Як видно з наведених графіків, не залежно від умов синтезу ЛАХ всіх плівок були практично лінійні. Розраховані коефіцієнти фото- та УФ-чутливості зведені у табл.4.2.

Вплив відпалу на чутливість гетеропереходів c-Si– MoO_x до видимого та ультрафіолетового випромінювання. Вплив відпалу на фоточутливість ГП на основі невідпалених плівок оксиду молібдену, осаджених на КДБ: за низькотемпературних режимів синтезу має місце зростання K_ϕ , а за високотемпературних режимів - зменшення. Так, для плівок, синтезованих за 50°C , спостерігається незначний вплив відпалу на коефіцієнт фоточутливості, проте за 100°C K_ϕ зріс на 2 порядки, з $1 \cdot 10^{-5} \frac{\text{мА}}{\text{лм}\cdot\text{В}}$ до $0,001 \frac{\text{мА}}{\text{лм}\cdot\text{В}}$. Для плівок, осаджених за 200°C , K_ϕ знизився з 1,71 до 0,02 (на 3 порядки). А для плівок, осаджених за 300°C , з 17 до $0 \frac{\text{мА}}{\text{лм}\cdot\text{В}}$.

Щодо чутливості ГП до УФ світла, то відпал в основному знижує $K_{\text{уф}}$. Так, для плівок, осаджених за 50°C , спостерігається зменшення чутливості до УФ в 2 рази (з 4,1 до $2,33 \frac{\text{мкА}}{\text{Вт}}$). Для плівок, вирощених за 300°C , відпал зменшив чутливість з 35 до $0 \frac{\text{мА}}{\text{лм}\cdot\text{В}}$. Для режиму 100°C спостерігається збільшення $K_{\text{уф}}$ на 2 порядки ($0,06$ до $7,92 \frac{\text{мкА}}{\text{Вт}}$). А для плівок, осаджених за 200°C , відпал майже не впливає на значення $K_{\text{уф}}$.

Для плівок, осаджених на КЕФ, після відпалу в основному спостерігається зростання K_ϕ . Так, для плівок, синтезованих за 50°C , коефіцієнт фоточутливості зріс з 0,76 до $1,22 \frac{\text{мА}}{\text{лм}\cdot\text{В}}$ (на 40%). А для плівок за 100°C – на 10%. Найбільше зростання спостерігається для плівок, що синтезовані за 300°C з 2,33 до $12,25 \frac{\text{мА}}{\text{лм}\cdot\text{В}}$ (у 5 разів). Проте за 200°C K_ϕ зменшився на 2 порядки з 2,2 до $0,12 \frac{\text{мА}}{\text{лм}\cdot\text{В}}$ (на порядок). Щодо чутливості до УФ світла, то за низьких температур відпал призводить до зростання $K_{\text{уф}}$, а за високих температур синтезу – до зниження. Так, для плівок, осаджених за 50°C , спостерігається збільшення

чутливості до УФ майже на порядок (з $0,33$ до $2,5 \frac{\text{мкА}}{\text{Вт}}$), а для плівок, вирощених за 100°C – відпал майже не змінив $K_{\text{уф}}$. За режиму 200°C ГП не чутливі до $K_{\text{уф}}$. А за 300°C спостерігається погіршення $K_{\text{уф}}$ з $5,8$ до $0 \frac{\text{мкА}}{\text{Вт}}$.

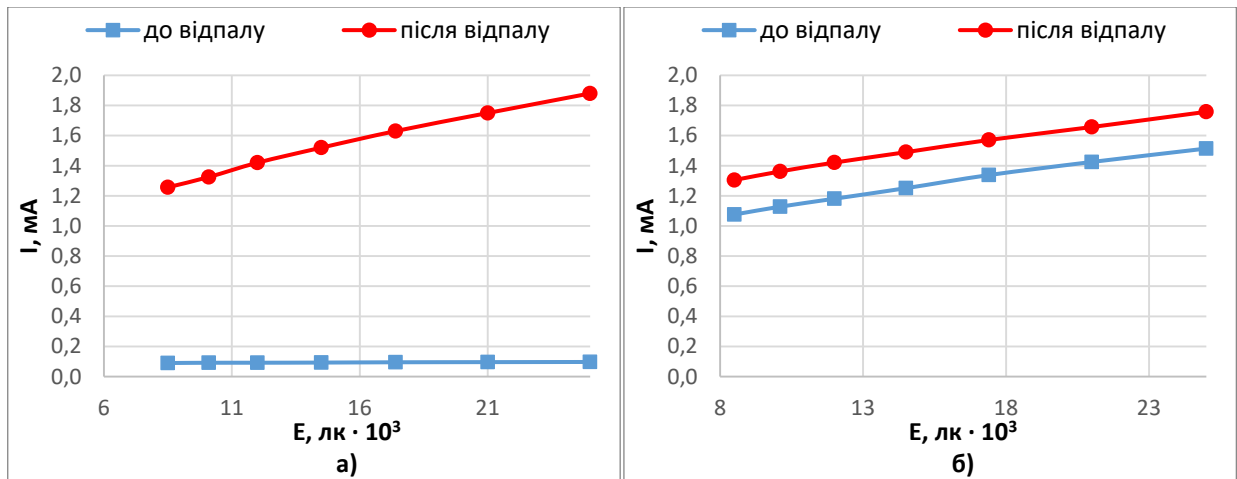


Рисунок 4.6 – ЛАХ ГП, що синтезувались за температури 100°C :

а) на КДБ підкладках, б) на КЕФ підкладках

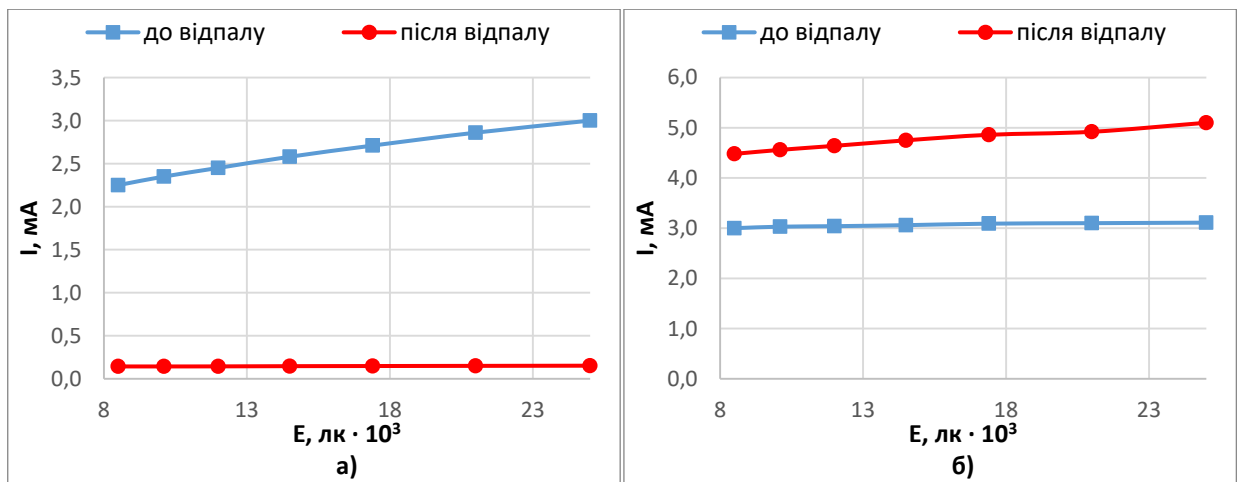


Рисунок 4.7 – ЛАХ ГП, що синтезувались за температури 200°C :

а) на КДБ підкладках, б) на КЕФ підкладках

Отже, щодо впливу відпалу на коефіцієнт фото- та УФ-чутливості ГП можна зробити наступні висновки: відпал в переважній більшості випадків покращує фоточутливість ГП (крім температури осадження плівки 200°C) на обох типах підкладок, в той час як для УФ-чутливості приріст спостерігається лише за температури осадження 100°C , а за інших режимів відпал погіршує чутливість.

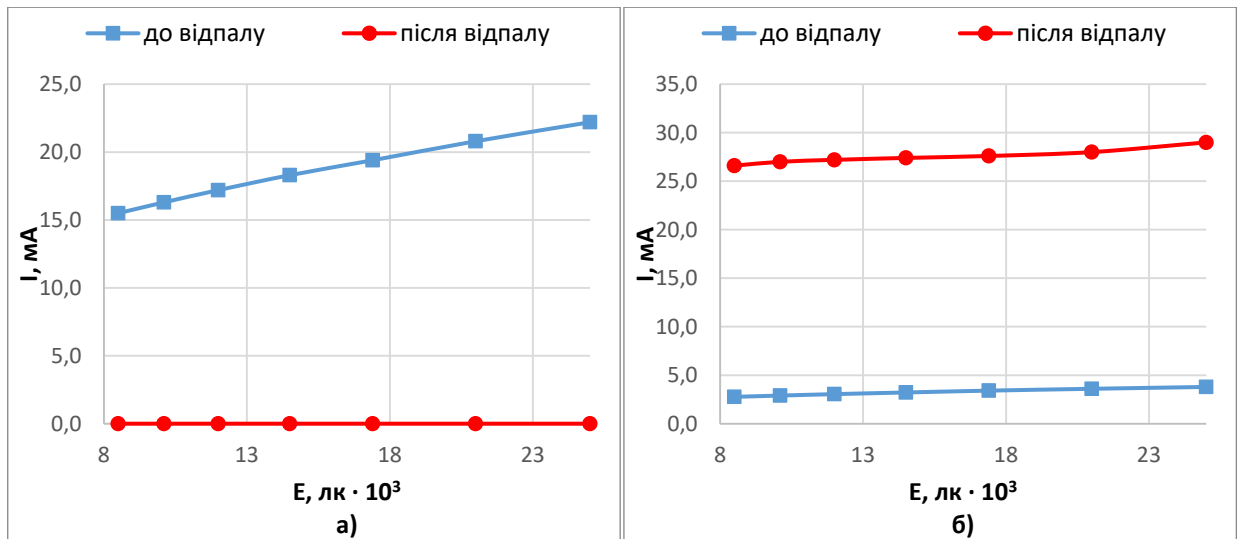


Рисунок 4.8 – ЛАХ ГП, що синтезувались за температури 300°C :

а) на КДБ підкладках, б) на КЕФ підкладках

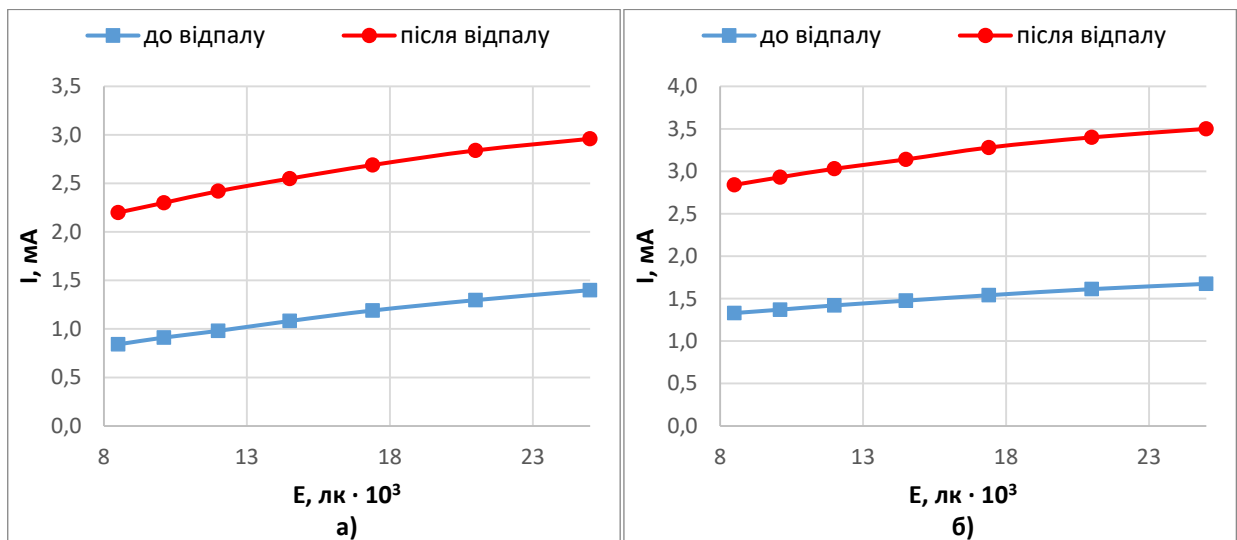


Рисунок 4.9 – ЛАХ ГП, що синтезувались за температури 50°C :

а) на КДБ підкладках, б) на КЕФ підкладках

Вплив типу підкладки на чутливість гетеропереходів c-Si–MoO_x до видимого та ультрафіолетового випромінювання. Найбільша різниця в K_ϕ ГП спостерігається для невідпалених плівок, вирощених за 100°C та 200°C . Для плівок, синтезованих за 100°C , K_ϕ ГП на основі плівок на КДБ підкладках є меншим за K_ϕ плівок на КЕФ на 5 порядків ($1 \cdot 10^{-5} \frac{\text{мА}}{\text{лм} \cdot \text{В}}$ проти $1,09 \frac{\text{мА}}{\text{лм} \cdot \text{В}}$), а за 200°C на 20%: $1 \cdot 10^{-5} \frac{\text{мА}}{\text{лм} \cdot \text{В}}$ проти $1,09 \frac{\text{мА}}{\text{лм} \cdot \text{В}}$. Проте за температури 50°C K_ϕ плівок на КДБ більший на 40%, за 300°C – майже на порядок. Щодо $K_{\text{уф}}$, то у всіх

технологічних режимах, окрім 100°C спостерігається така тенденція, що $K_{уф}$ ГП на основі плівок на КДБ підкладках є більшим, аніж для ГП на основі плівок на КЕФ підкладках, а саме: за 50°C $K_{уф}$ ГП на КДБ підкладках більший за $K_{уф}$ на КЕФ більш, ніж на порядок ($4,1 \frac{мкА}{Вт}$ проти $0,33 \frac{мкА}{Вт}$), за 200°C плівки, вирощені на КЕФ, не реагують на УФ випромінювання, за 300°C майже на порядок більший ($35 \frac{мкА}{Вт}$ проти $5,8 \frac{мкА}{Вт}$). Проте, за 100°C $K_{уф}$ плівок на КЕФ підкладках більший за $K_{уф}$ на КДБ більш, ніж на порядок ($0,06 \frac{мкА}{Вт}$ проти $1,67 \frac{мкА}{Вт}$).

Таблиця 4.2 – Коефіцієнт фото- та УФ-чутливості ГП в залежності від типу підкладки, наявності відпалу та температури осадження

Наявність відпалу	100°C				200°C			
	КДБ		КЕФ		КДБ		КЕФ	
	$K_{ф}, \frac{мкА}{лм \cdot В}$	$K_{уф}, \frac{мкА}{Вт}$	$K_{ф}, \frac{мкА}{лм \cdot В}$	$K_{уф}, \frac{мкА}{Вт}$	$K_{ф}, \frac{мкА}{лм \cdot В}$	$K_{уф}, \frac{мкА}{Вт}$	$K_{ф}, \frac{мкА}{лм \cdot В}$	$K_{уф}, \frac{мкА}{Вт}$
+	0,001	7,92	1,23	1,92	0,02	5	0,12	0
-	$1 \cdot 10^{-5}$	0,06	1,09	1,67	1,71	6,42	2,2	0
Наявність відпалу	300°C				50°C			
	КДБ		КЕФ		КДБ		КЕФ	
	$K_{ф}, \frac{мкА}{лм \cdot В}$	$K_{уф}, \frac{мкА}{Вт}$	$K_{ф}, \frac{мкА}{лм \cdot В}$	$K_{уф}, \frac{мкА}{Вт}$	$K_{ф}, \frac{мкА}{лм \cdot В}$	$K_{уф}, \frac{мкА}{Вт}$	$K_{ф}, \frac{мкА}{лм \cdot В}$	$K_{уф}, \frac{мкА}{Вт}$
+	0	0	12,25	0	1,47	2,33	1,22	2,5
-	17	35	2,33	5,8	1,26	4,1	0,76	0,33

За відпалених плівок на КЕФ підкладках, що вирощені за високих температур, ГП слабо реагують на світло та УФ. За температури 50°C спостерігається незначна різниця в $K_{ф}$ ГП між плівками на КДБ та КЕФ. Проте за вищих температур коефіцієнти сильно відрізняються. Так, для 100°C різниця в 3 порядки ($0,001$ проти $1,23 \frac{мкА}{лм \cdot В}$), за 200°C майже на 2 порядки ($0,02$ проти $0,12 \frac{мкА}{лм \cdot В}$), а за 300°C ГП на КДБ підкладках майже не реагує на світло, в той час як

K_{ϕ} ГП на КЕФ становить $12,25 \frac{\text{мА}}{\text{лм}\cdot\text{В}}$. Щодо $K_{\text{уф}}$ значна різниця спостерігається для ГП за плівок, що осаджувались при 100°C ($7,92 \frac{\text{мкА}}{\text{Вт}}$ проти $1,92 \frac{\text{мкА}}{\text{Вт}}$).

Отже, щодо впливу типу підкладки на коефіцієнт фото- та УФ-чутливості можна зробити наступні висновки: фоточутливість ГП є більшою на КЕФ підкладках за всіх температур осадження плівки, крім 300°C , а УФ-чутливість – навпаки.

Вплив температури осадження плівок на чутливість гетеропереходів c-Si-MoO_x до видимого та ультрафіолетового випромінювання. Для гетеропереходів за невідпалених плівок на КДБ підкладках найбільша чутливість до світла та УФ випромінювання спостерігається за 300°C – $17 \frac{\text{мА}}{\text{лм}\cdot\text{В}}$ та $35 \frac{\text{мкА}}{\text{Вт}}$ відповідно. Для 50°C та 200°C коефіцієнти фоточутливості майже однакові – $1,26 \frac{\text{мА}}{\text{лм}\cdot\text{В}}$ та $1,71 \frac{\text{мА}}{\text{лм}\cdot\text{В}}$ відповідно, а також $K_{\text{уф}}$ відрізняється на 40% ($6,42 \frac{\text{мкА}}{\text{Вт}}$ проти $4,1 \frac{\text{мкА}}{\text{Вт}}$). ГП для плівки, що осаджувалась за 100°C майже не реагує на світло та УФ.

Для гетеропереходів за відпалених плівок на КДБ підкладках найбільша чутливість до світла спостерігається за 50°C ($1,47 \frac{\text{мА}}{\text{лм}\cdot\text{В}}$), а $K_{\text{уф}}$ становить $2,33 \frac{\text{мкА}}{\text{Вт}}$. За інших режимів ГП слабо реагує на світло. Проте за температури осадження 100°C чутливість до УФ збільшилась до $7,92 \frac{\text{мкА}}{\text{Вт}}$ (у 3 рази), а за 200°C до $5 \frac{\text{мкА}}{\text{Вт}}$ (у 2 рази). ГП за плівок, синтезованих за 300°C , не проявляють чутливості до світла та УФ.

Для гетеропереходів за відпалених плівок на КЕФ підкладках має місце зростання K_{ϕ} і $K_{\text{уф}}$ з підвищенням температури. З підвищення температури з 50 до 300°C коефіцієнти K_{ϕ} ГП зріс з $0,76$ до $2,33 \frac{\text{мА}}{\text{лм}\cdot\text{В}}$ у (3 рази), а $K_{\text{уф}}$ ГП з $0,33$ до $5,8$ (у 17 раз). Для гетеропереходів за відпалених плівок на КЕФ підкладках найбільша чутливість до світла спостерігається за 300°C ($12,25 \frac{\text{мА}}{\text{лм}\cdot\text{В}}$), проте ГП майже не реагує на УФ світло.

Отже, щодо впливу температури осадження на фото- та УФ-чутливість можна зробити наступні висновки: для переважної більшості випадків максимальне значення фоточутливості ГП спостерігається для плівок, осаджених за температури 300 °С, а максимум УФ-чутливості залежить від відпалу – за відсутності відпалу при температурі 300 °С, після відпалу при низьких температурах.

4.4 Фотоелектричні характеристики гетеропереходів c-Si–MoO_x

При нанесенні плівок оксиду молібдену на кремнієві підкладки на їх межі поділу формується гетероперехід. При опроміненні синтезованих структур сонячним спектром АМ-1,5 спостерігався фотоелектричний ефект, величина якого залежала від технологічних умов синтезу плівки оксиду молібдену: температури осадження, товщини плівки, наявності відпалу, типу підкладки, наявності ІТО. Спочатку для одержаних зразків вивчався розподіл фотоелектричних параметрів ГП (напруги розімкнутого кола та струму короткого замикання) по поверхні зразку і встановлення розкиду цих параметрів за величиною, а далі фотоелектричні параметри та характеристики ГП аналізувались з точки зору технологічних факторів.

Аналіз невідпаленої плівки на КДБ підкладці, осадженої за температури 100°С (рис.4.10 та 4.11). Область з максимальним значенням U_{pk} спостерігаються в центрі (область товстої плівки) і становить 250 мВ, а мінімальні – на периферії. З графіку розподілу відносної кількості U_{pk} видно, що більшість областей плівки мають U_{pk} в діапазоні від 51 до 100 мВ. Області з максимальними значеннями I_{kz} (280 – 300 мкА) спостерігаються на периферії плівки, а мінімальні в центрі. З графіку розподілу відносної кількості певних значень I_{kz} видно, що більшість областей плівки мають I_{kz} , що лежить в діапазоні від 0 до 50 мкА. Області з максимальними U_{pk} не співпадають з максимальними I_{kz} .

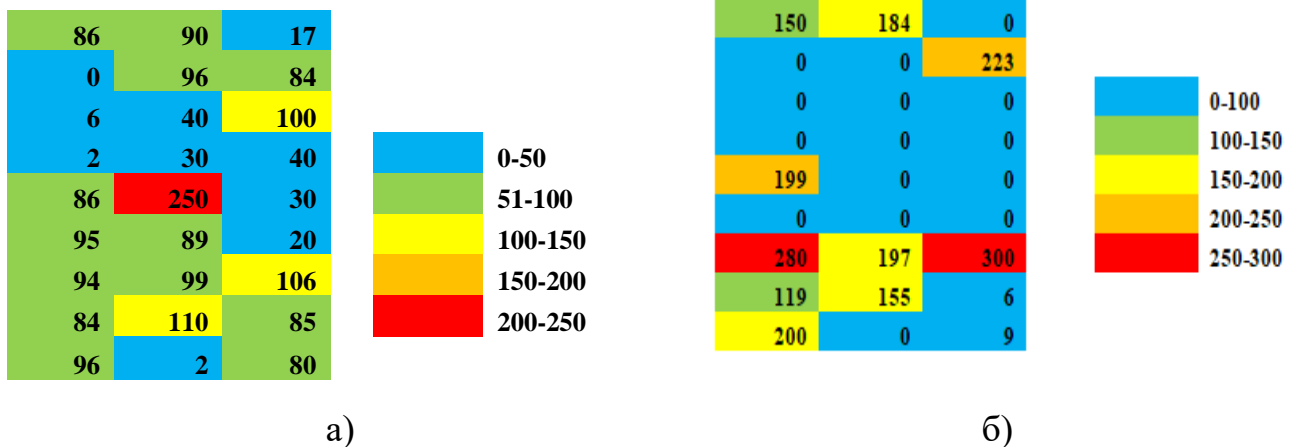


Рисунок 4.10 – Карта розподілу фотоелектричних параметрів ГП по поверхні зразку (без відпалу, КДБ, 100°C): а) для $U_{рк}$ (мВ), б) для $I_{кз}$ (мкА)

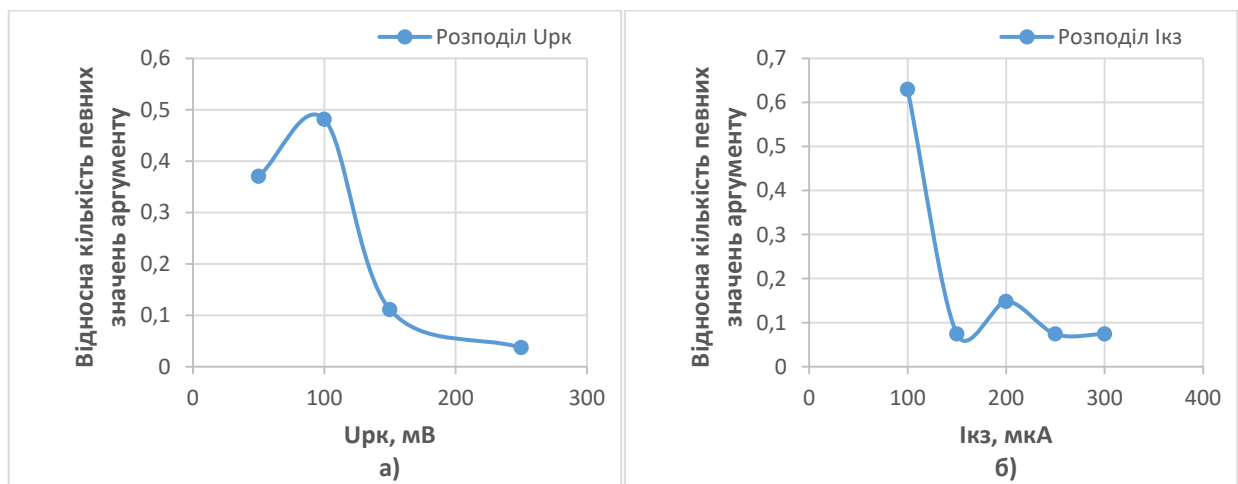


Рисунок 4.11 – Розкид фотоелектричних параметрів: а) $U_{рк}$, б) $I_{кз}$ за величиною (без відпалу, КДБ, 100°C)

Аналіз відпаленої плівки на КДБ підкладці, осадженої за температури 100°C (рис.4.12 та 4.13). Області з максимальними $U_{рк}$ (180, 190 мВ) зосереджені внизу плівки (область тонкої плівки), а мінімальні (0-40 мВ) спостерігаються майже по всій плівці. З розподілу відносної кількості значень $U_{рк}$ видно, що більшість областей плівки мають $U_{рк}$ в діапазоні 51-100 мВ.

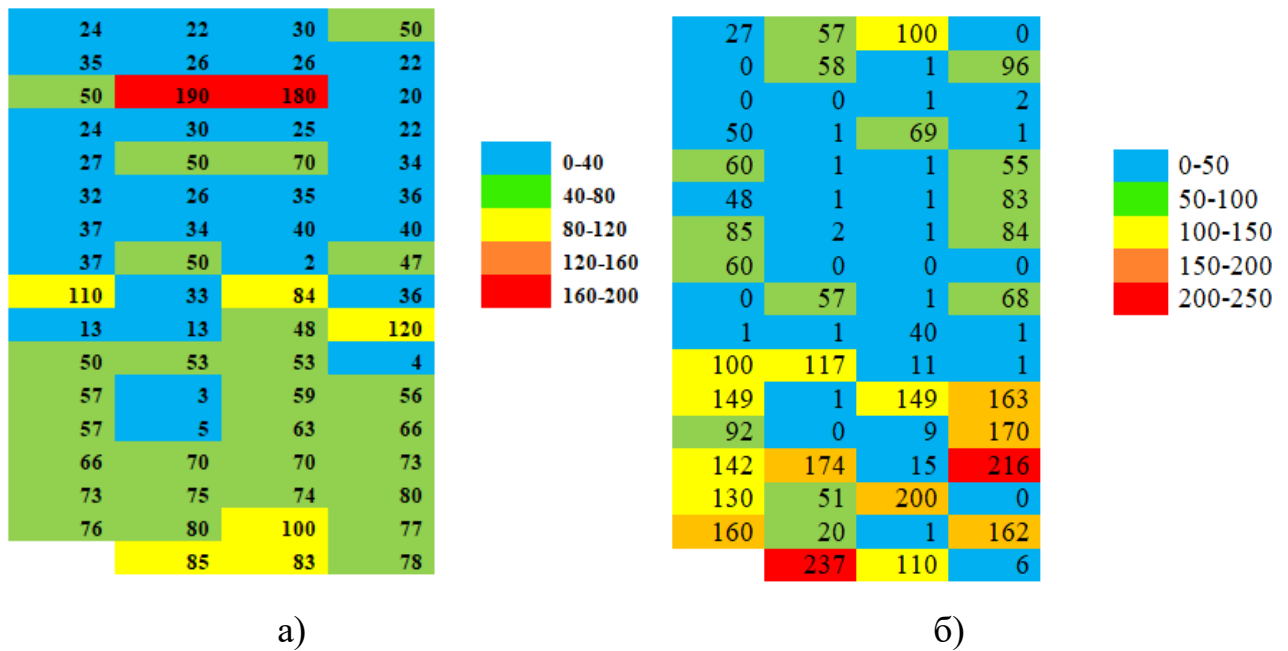


Рисунок 4.12 – Карта розподілу фотоелектричних параметрів ГП по поверхні зразку (відпал, КДБ, 100°C): а) для $U_{рк}$ (мВ), б) для $I_{кз}$ (мкА)

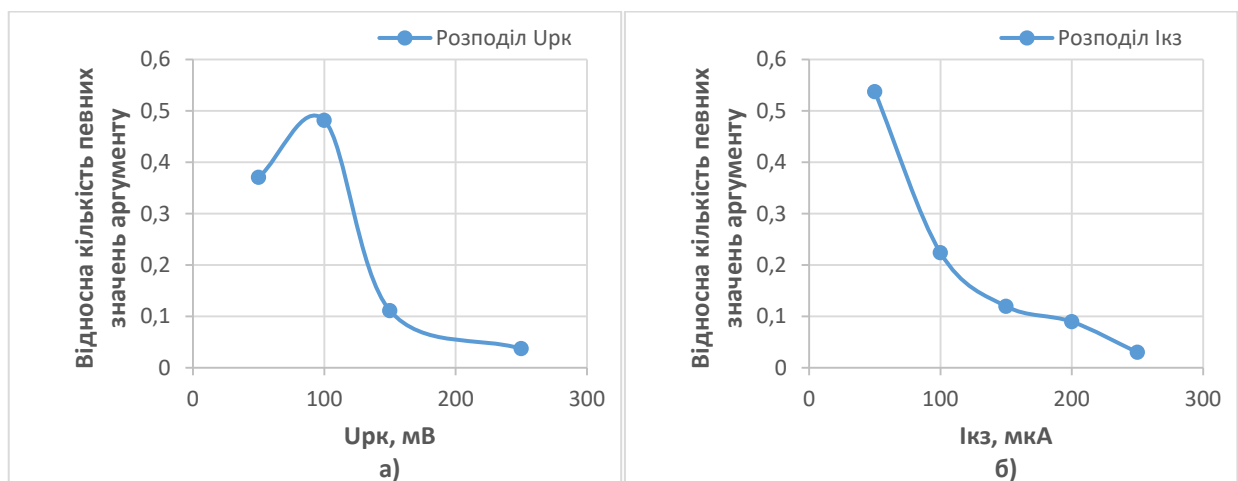


Рисунок 4.13 – Розкид фотоелектричних параметрів: а) $U_{рк}$, б) $I_{кз}$ за величиною (відпал, КДБ, 100°C)

Області з максимальними значеннями $I_{кз}$ (216, 237 мкА) спостерігаються на периферії плівки в області більших товщин, а мінімальні також розподілені майже по всій плівці. З розподілу відносної кількості значень $I_{кз}$ спостерігаємо, в основному плівки мають значення $I_{кз}$, що лежить в діапазоні від 0 до 50 мкА. Області з максимальними $U_{рк}$ не співпадають з максимальними $I_{кз}$.

Аналіз невідпаленої плівки на КЕФ підкладці, осадженої за температури 100°C (рис.4.14 та 4.15). Області з максимальними значеннями U_{pk} спостерігаються на периферії плівки, на периферії внизу плівки (область тонкої та частково товстої плівки), а мінімальні значення фотоЕРС знаходяться ближче до вверху плівки та в центрі. Максимальні U_{pk} –38, 44 мВ.

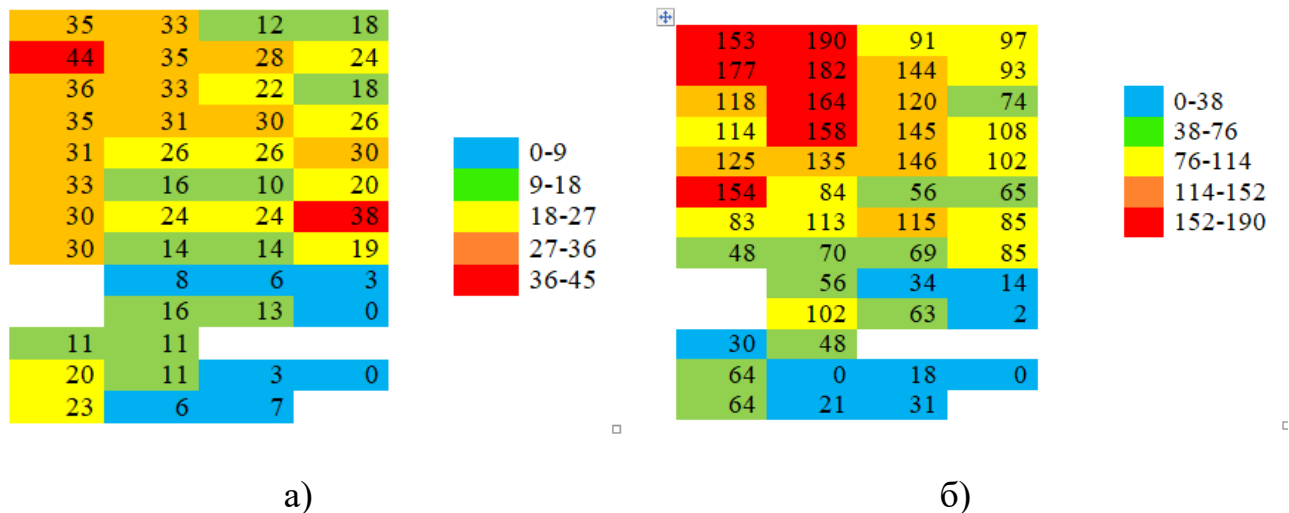


Рисунок 4.14 – Карта розподілу фотоелектричних параметрів ГП по поверхні зразку (без відпалу, КЕФ, 100°C): а) для U_{pk} (мВ), б) для I_{kz} (мкА)

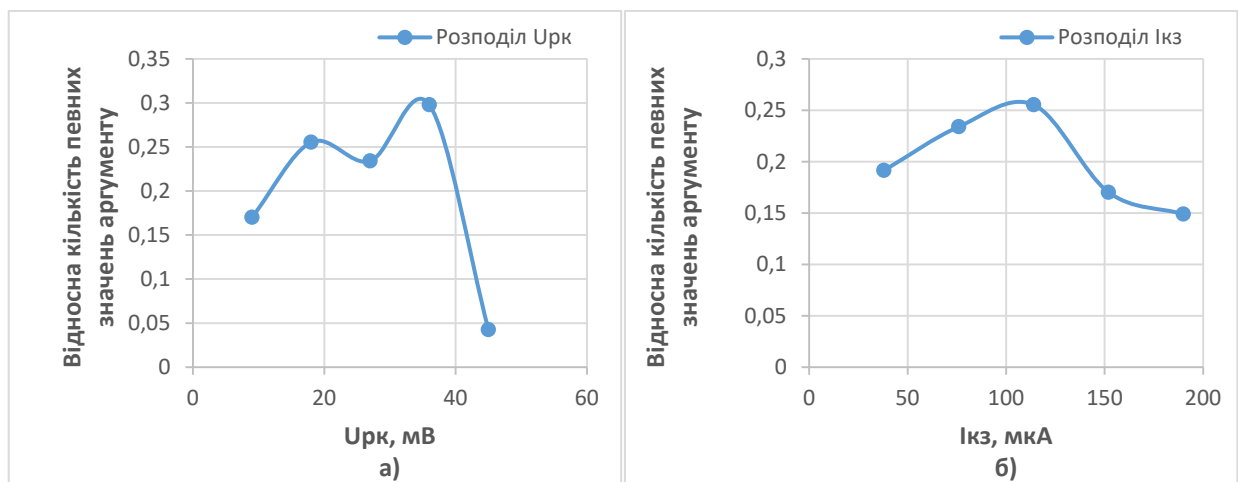


Рисунок 4.15 – Розкид фотоелектричних параметрів: а) U_{pk} , б) I_{kz} за величиною

Області з максимальними значеннями I_{kz} (280 – 300 мкА) також спостерігаються на периферії плівки з лівого краю внизу плівки, а мінімальні ближче до вверху плівки та в центрі. Графіки розподілів I_{kz} показують, що більшість областей плівки мають U_{pk} в діапазоні від 27 до 36 мВ, а I_{kz} в

діапазоні від 76 до 114 мкА. Області з максимальними U_{pk} співпадають з максимальними $I_{kз}$.

Аналіз відпаленої плівки на КЕФ підкладці, осадженої за температури 100°C (рис.4.16 та 4.17). Максимальні значення U_{pk} (від 200 до 216 мВ) лежать в центрі плівки (область товстої плівки), проміжні значення в діапазоні від 150 до 190 мВ, які спостерігаються внизу та вверху плівки. Видно, що більшість областей плівки мають значення U_{pk} в 170мВ.

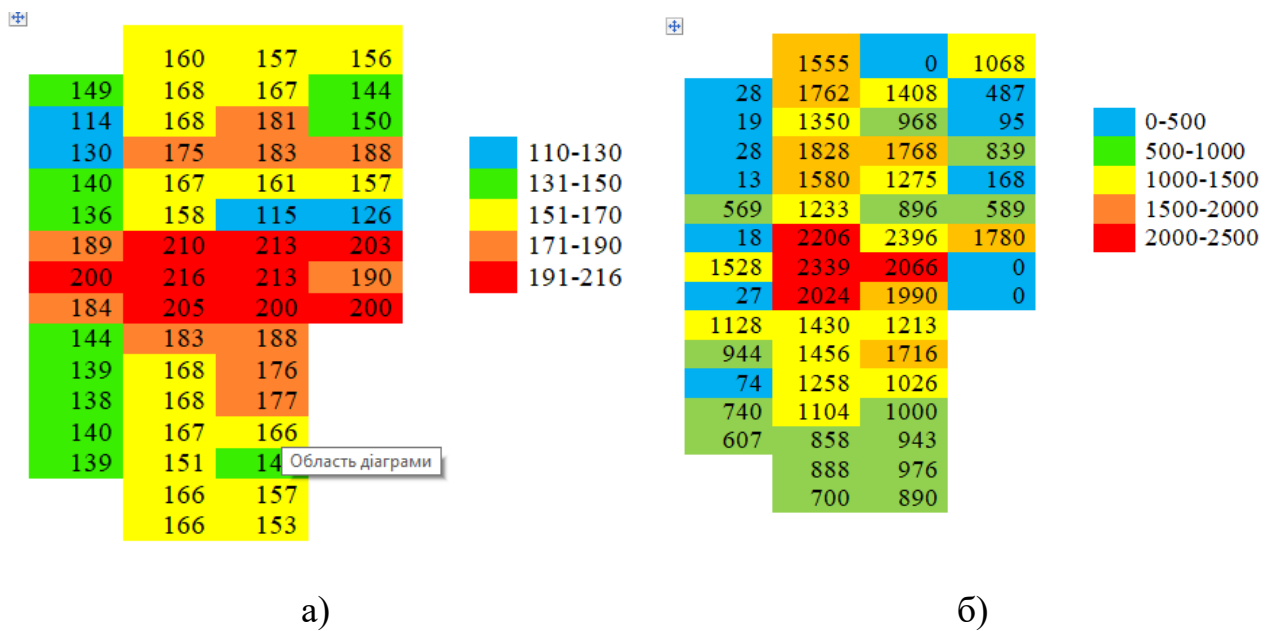


Рисунок 4.16 – Карта розподілу фотоелектричних параметрів ГП по поверхні зразку (відпал, КЕФ, 100°C): а) для U_{pk} (мВ), б) для $I_{kз}$ (мкА)

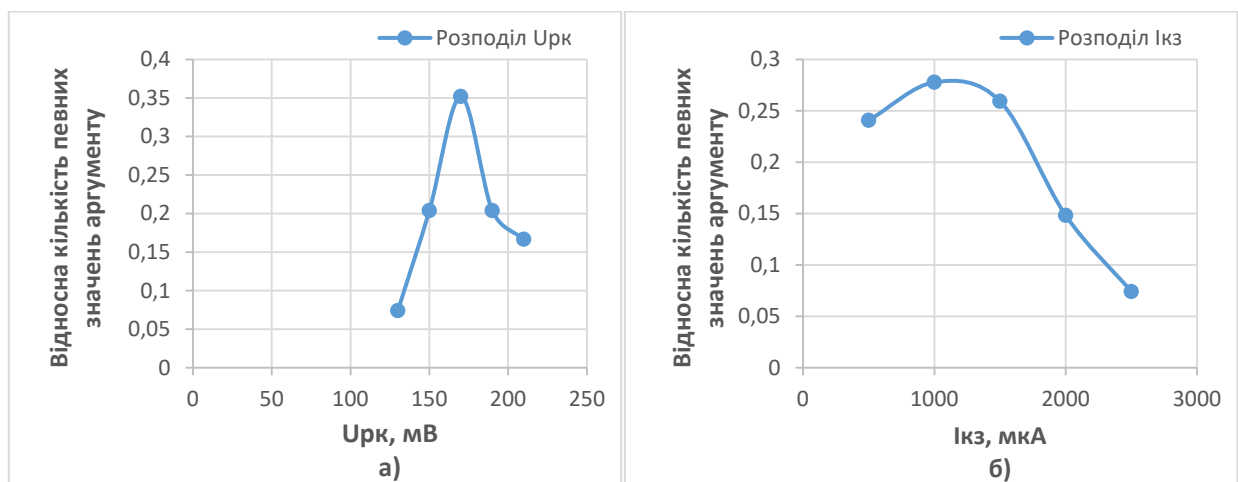


Рисунок 4.17 – Розкид фотоелектричних параметрів: а) U_{pk} , б) $I_{kз}$ за величиною

Області з максимальними значеннями $I_{\text{кз}}$ лежать в діапазоні від 2-2,5 мА також спостерігаються в центрі плівки, проміжні (1-2 мА) внизу та в центрі, ближче до вверху плівки, а мінімальні на периферії. Графіки розподілів відносної кількості значень $U_{\text{рк}}$ та $I_{\text{кз}}$ показують, що більшість областей плівки мають $U_{\text{рк}}$ в діапазоні від 151 до 170 мВ, а $I_{\text{кз}}$ – діапазоні від 0,5 до 1 мА. Області з максимальними $U_{\text{рк}}$ співпадають з максимальними $I_{\text{кз}}$.

Аналіз невідпаленої плівки на КДБ підкладці, осадженої за температури 200°C (рис.4.18 та 4.19). Максимальне значення $U_{\text{рк}}$ становить 200 мВ, область якого знаходиться в області товстої плівки. Проміжні значення спостерігаються ближче до вверху в області тонкої плівки, а мінімальні на периферії. Області з максимальними значеннями $I_{\text{кз}}$ (295 – 330 мкА) спостерігаються ближче до вверху плівки, в більшості спостерігаються на периферії плівки, а мінімальні на периферії плівки та в центрі.

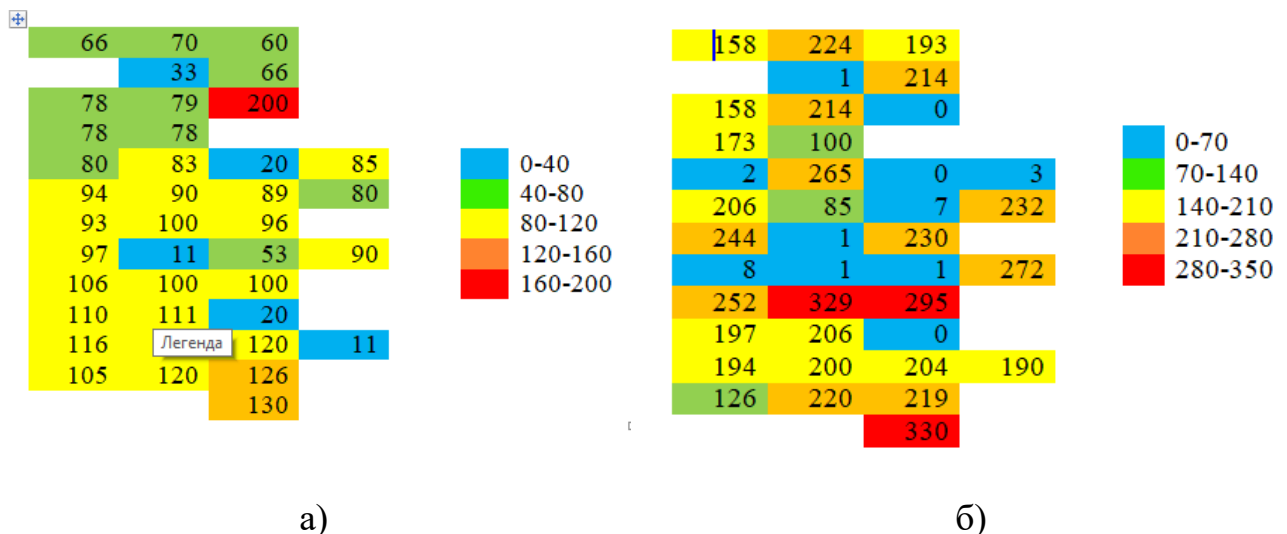


Рисунок 4.18 – Карта розподілу фотоелектричних параметрів ГП по поверхні зразку (без відпалу, КДБ, 200°C): а) для $U_{\text{рк}}$ (мВ), б) для $I_{\text{кз}}$ (мкА)

Графіки розподілів відносної кількості значень $U_{\text{рк}}$ та $I_{\text{кз}}$ показують, що більшість областей плівки мають значення $U_{\text{рк}}$, що лежать в діапазоні від 80 до 120 мВ, а $I_{\text{кз}}$ в діапазоні від 140 до 280 мкА. Області з максимальними $U_{\text{рк}}$ не співпадають з максимальними $I_{\text{кз}}$.

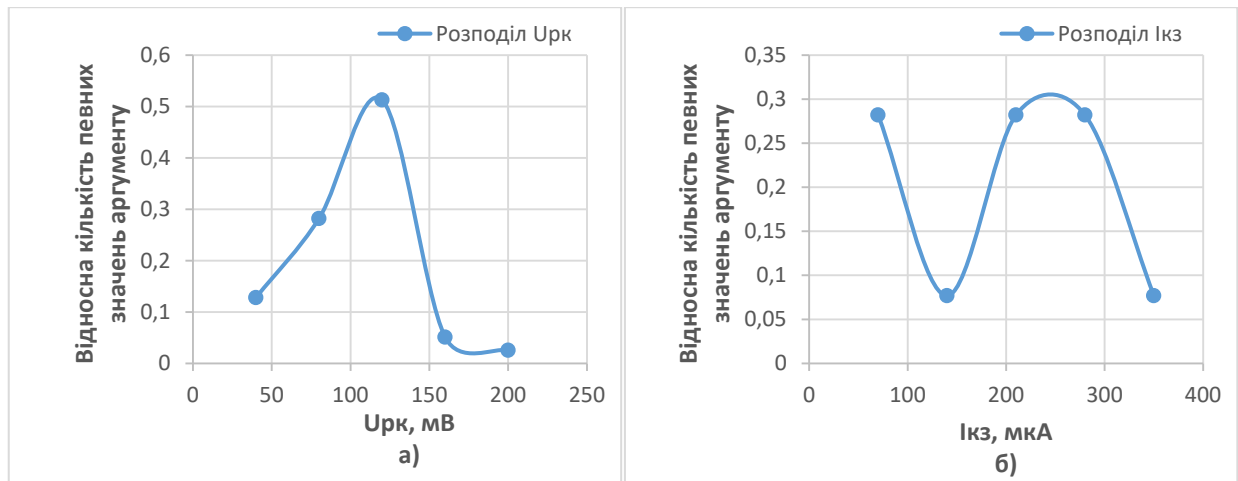


Рисунок 4.19 – Розкид фотоелектричних параметрів: а) $U_{рк}$, б) $I_{кз}$ за величиною

Аналіз відпаленої плівки на КДБ підкладці, осадженої за температури 200°C (рис.4.20 та 4.21). Область з максимальним значенням $U_{рк}$ спостерігається в області товстої плівки, проміжні значення (80-160 мВ) спостерігаються ближче до низу в області тонкої плівки, мінімальні в центрі та на периферії. Максимальне значення $U_{рк}$ становить 190 мВ.

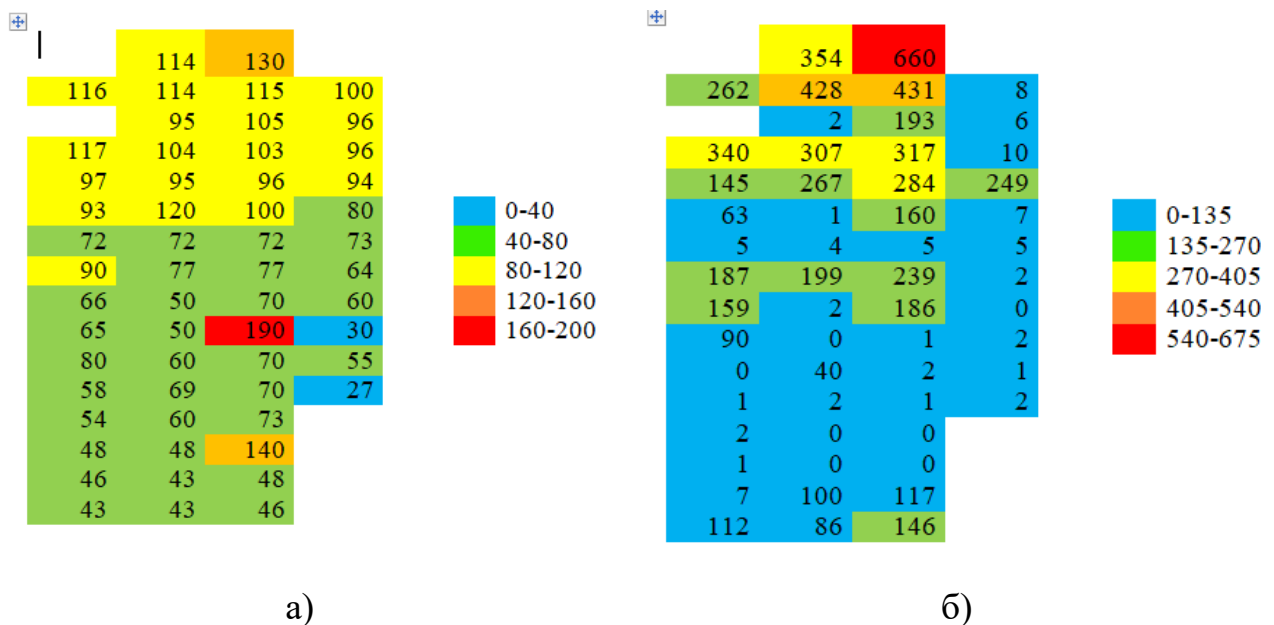


Рисунок 4.20 – Карта розподілу фотоелектричних параметрів ГП по поверхні зразку (відпал, КДБ, 200°C): а) для $U_{рк}$ (мВ), б) для $I_{кз}$ (мкА)

З графіка розподілу відносної кількості значень $U_{рк}$ робимо висновок, що більшість областей плівки мають значення $U_{рк}$, що лежать в діапазоні від 40

до 80 мВ. А з графіка розподілу відносної кількості значень $I_{\text{кз}}$, що більшість областей плівки мають значення $I_{\text{кз}}$ лежать в діапазоні від 0 до 135 мкА.

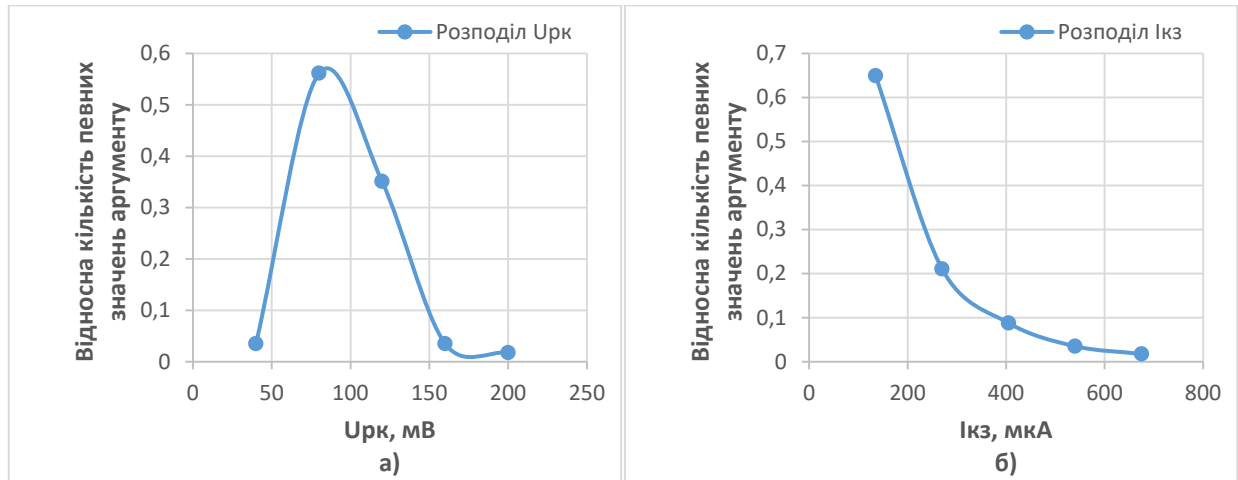


Рисунок 4.21 – Розкид фотоелектричних параметрів: а) $U_{\text{рк}}$, б) $I_{\text{кз}}$ за величиною

Область з максимальними значеннями $I_{\text{кз}}$ (660 мкА) спостерігаються внизу в області тонкої плівки, мінімальні значення спостерігаються на периферії, вверху та в центрі плівки. Области з максимальними $U_{\text{рк}}$ не співпадають з максимальними $I_{\text{кз}}$.

Аналіз відпаленої плівки на КЕФ підкладці, осадженої за температури 200°C (рис.4.22 та 4.23).

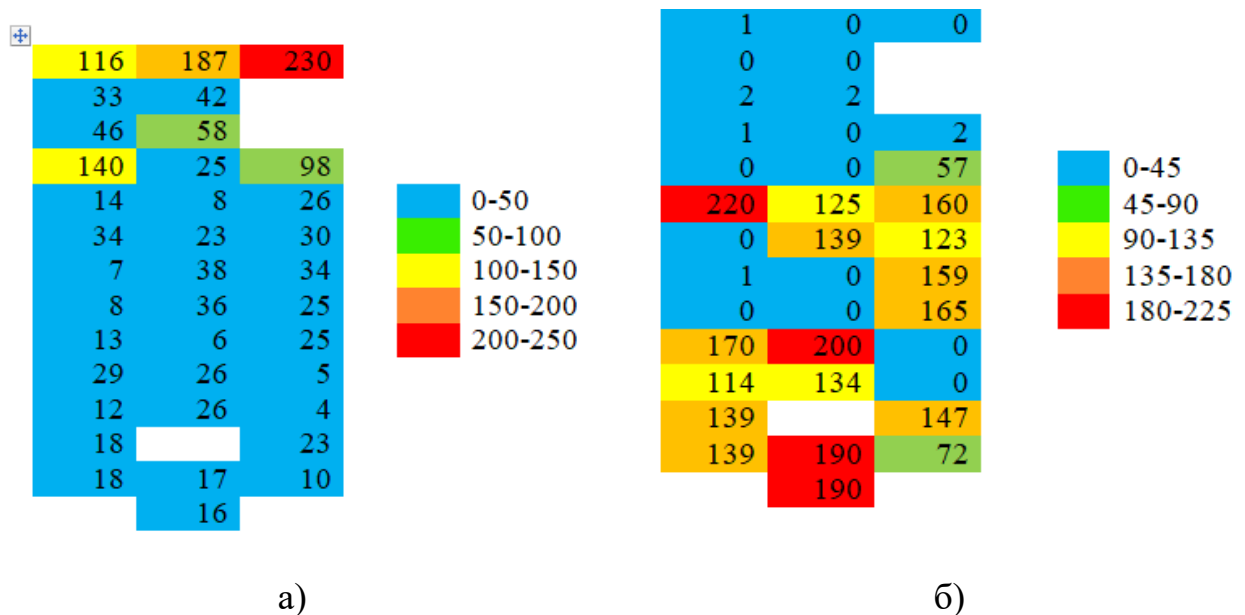


Рисунок 4.22 – Карта розподілу фотоелектричних параметрів ГП по поверхні зразку (відпал, КЕФ, 200°C): а) для $U_{\text{рк}}$ (мВ), б) для $I_{\text{кз}}$ (мкА)

Максимальні значенням U_{pk} (230 мВ) знаходяться в області тонкої плівки, мінімальні в центрі та на периферії. Проміжні значення (58-187 мВ) знаходяться на периферії в області тонкої плівки. Области з максимальними U_{pk} не співпадають з максимальними $I_{kз}$. Графіки з відносними кількостями значень U_{pk} та $I_{kз}$ майже однакові. Більшість областей плівки мають значення U_{pk} , що лежать в діапазоні від 0 до 50 мВ.

Максимальні $I_{kз}$ лежать в діапазоні від 190 до 220 мкА та знаходяться на периферії плівки. Проміжні значення лежать у діапазоні від 57 до 170 мВ та знаходяться в центрі та на периферії плівки. В основному $I_{kз}$ плівки лежить в діапазоні від 0 до 45 мкА.

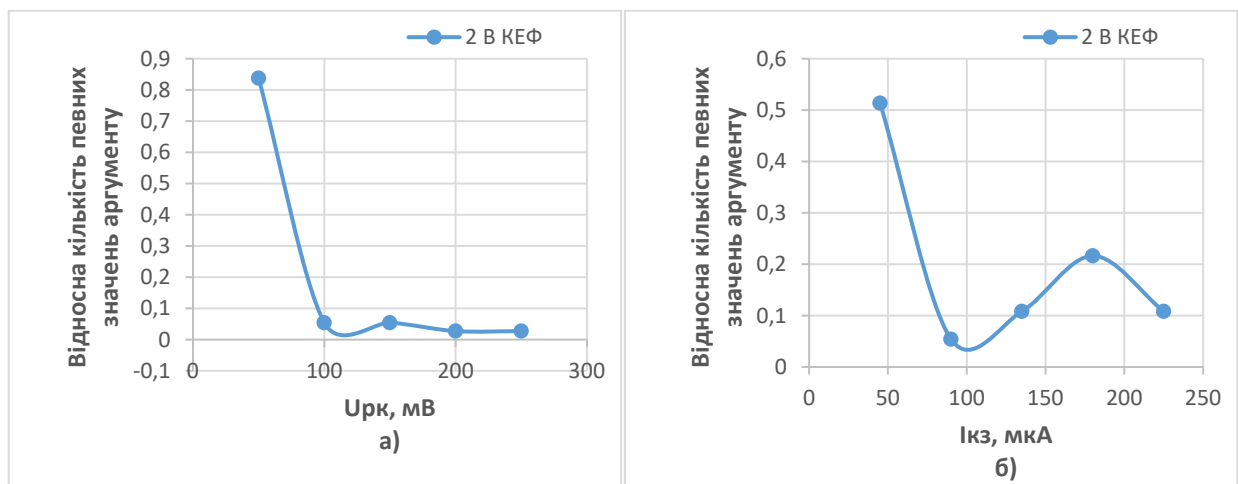


Рисунок 4.23 – Розкид фотоелектричних параметрів: а) U_{pk} , б) $I_{kз}$ за величиною

Аналіз невідпаленої плівки на КДБ підкладці, осадженої за температури 300°C (рис.4.24 та 4.25). Максимальні значення U_{pk} знаходяться в області тонкої плівки, внизу та ближче до центру значення, яких лежить в діапазоні від 140 до 170 мВ. Проміжні значення (70-140 мВ) спостерігаються в центрі та на периферії. Области за максимальних U_{pk} співпадають з областями з максимальними $I_{kз}$. Більшість областей плівки мають значення U_{pk} , що лежать в діапазоні від 70 до 105 мВ. Максимальні $I_{kз}$ спостерігаються в діапазоні від 1440 до 1800 мкА та також знаходяться на внизу, в області тонкої плівки. Проміжні (720-1040 мкА) в центрі, внизу та ближче до верху плівки. Мінімальні (0-360 мкА) на периферії.

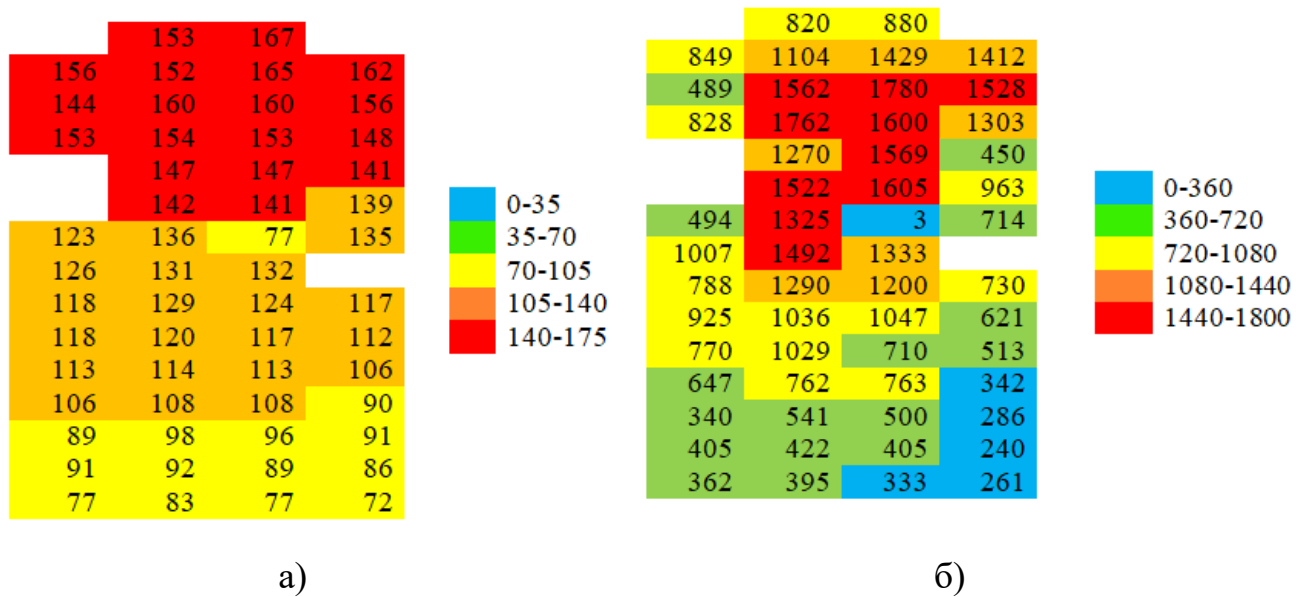


Рисунок 4.24 – Карта розподілу фотоелектричних параметрів ГП по поверхні зразку (без відпалу, КДБ, 300°C): а) для $U_{рк}$ (мВ), б) для $I_{кз}$ (мкА)

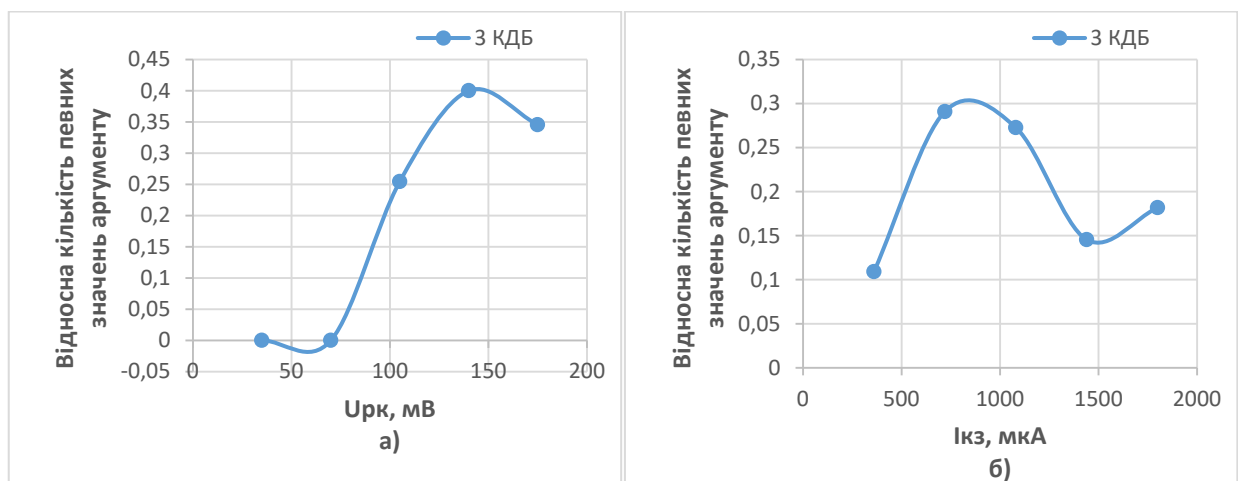


Рисунок 4.25 – Розкид фотоелектричних параметрів: а) $U_{рк}$, б) $I_{кз}$ за величиною

Аналіз відпаленої плівки на КДБ підкладці, осадженої за температури 300°C (рис.4.12 та 4.13). Максимальні значення $U_{рк}$ знаходяться в області товстої плівки, внизу та ближче до центру і лежать в діапазоні від 242 до 280 мВ. Проміжні значення (120-240 мВ) спостерігаються внизу плівки та на периферії. Мінімальні вверху плівки. Більшість областей плівки мають значення $U_{рк}$, що лежать в діапазоні від 60 до 120 мВ. Максимальні $I_{кз}$ спостерігаються в діапазоні від 1440 до 1800 мкА та також знаходяться на внизу, в області тонкої плівки. Мінімальні на периферії. На більшості областей

плівки $I_{\text{кз}}$ мають значення від 0 до 305 мкА. Області за максимальних $U_{\text{рк}}$ не співпадають з областями з максимальними $I_{\text{кз}}$.

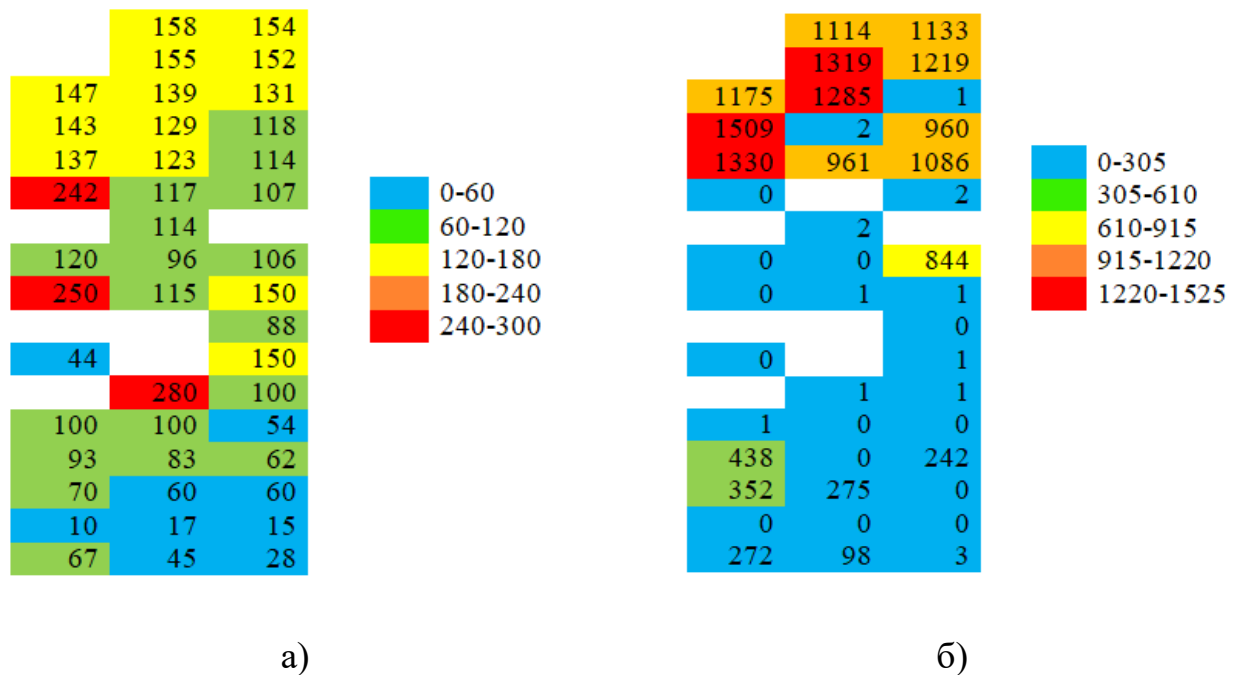


Рисунок 4.26 – Карта розподілу фотоелектричних параметрів ГП по поверхні зразку (відпал, КДБ, 300°C): а) для $U_{\text{рк}}$ (мВ), б) для $I_{\text{кз}}$ (мкА)

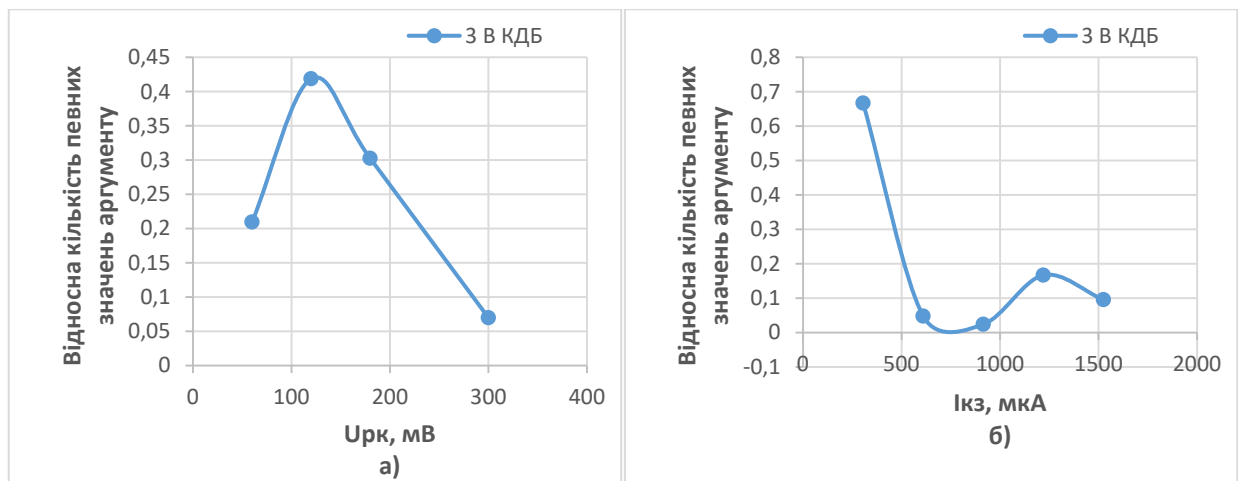


Рисунок 4.27 – Розкид фотоелектричних параметрів: а) $U_{\text{рк}}$, б) $I_{\text{кз}}$ за величиною

Аналіз невідпаленої плівки на КЕФ підкладці, осадженої за температури 300°C (рис.4.28 та 4.29). Максимальне значення $U_{\text{рк}}$ знаходиться внизу плівки і становить 69 мВ. В основному на плівці спостерігаються проміжні значення (42-58 мВ) внизу плівки біля максимального значення.

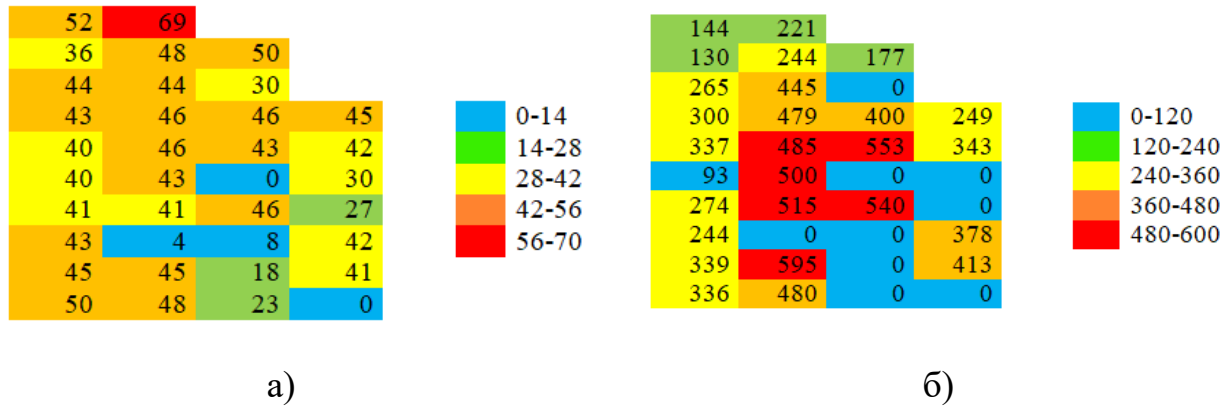


Рисунок 4.28 – Карта розподілу фотоелектричних параметрів ГП по поверхні зразку (без відпалу, КЕФ, 300°С): а) для U_{pk} (мВ), б) для I_{kz} (мкА)

Області з мінімальними U_{pk} зверху плівки. Максимальні I_{kz} знаходяться в діапазоні від 485 до 595 мкА знаходяться в центрі, в області товстої плівки. Мінімальні на периферії. На більшості областей плівки I_{kz} мають значення від 0 до 305 мкА. Області за максимальних U_{pk} не співпадають з областями з максимальними I_{kz} .

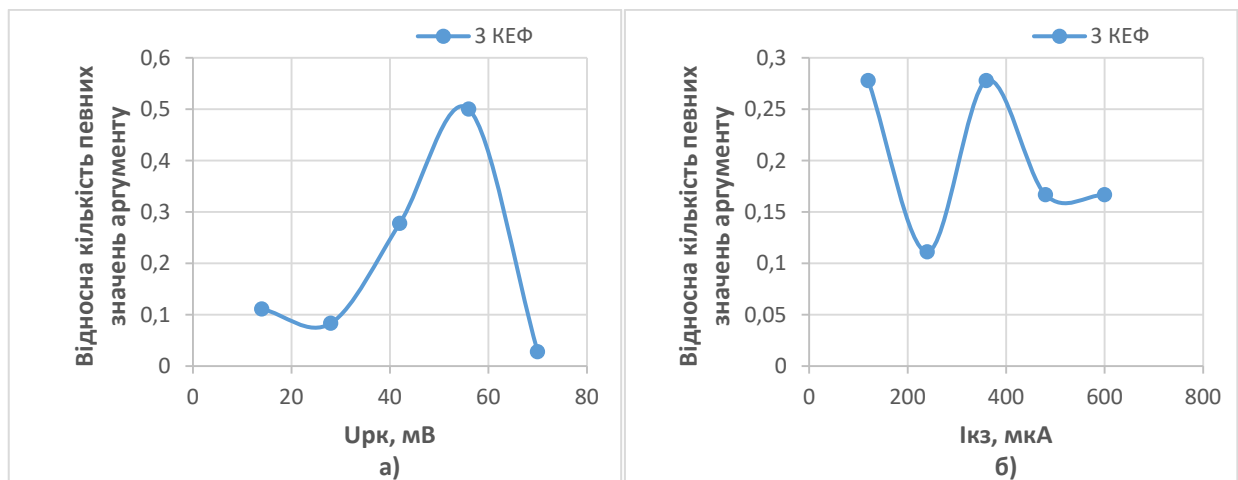


Рисунок 4.29 – Розкид фотоелектричних параметрів: а) U_{pk} , б) I_{kz} за величиною

Аналіз відпаленої плівки на КЕФ підкладці, осадженої за температури 300°С (рис.4.30 та 4.31). Максимальне значення U_{pk} знаходиться вверху плівки і становить 120 мВ. З розподілу U_{pk} видно, що основному на плівці спостерігаються мінімальні значення (0-25 мВ), які розподілені майже по всій поверхні плівки. Області з мінімальними U_{pk} зверху плівки.

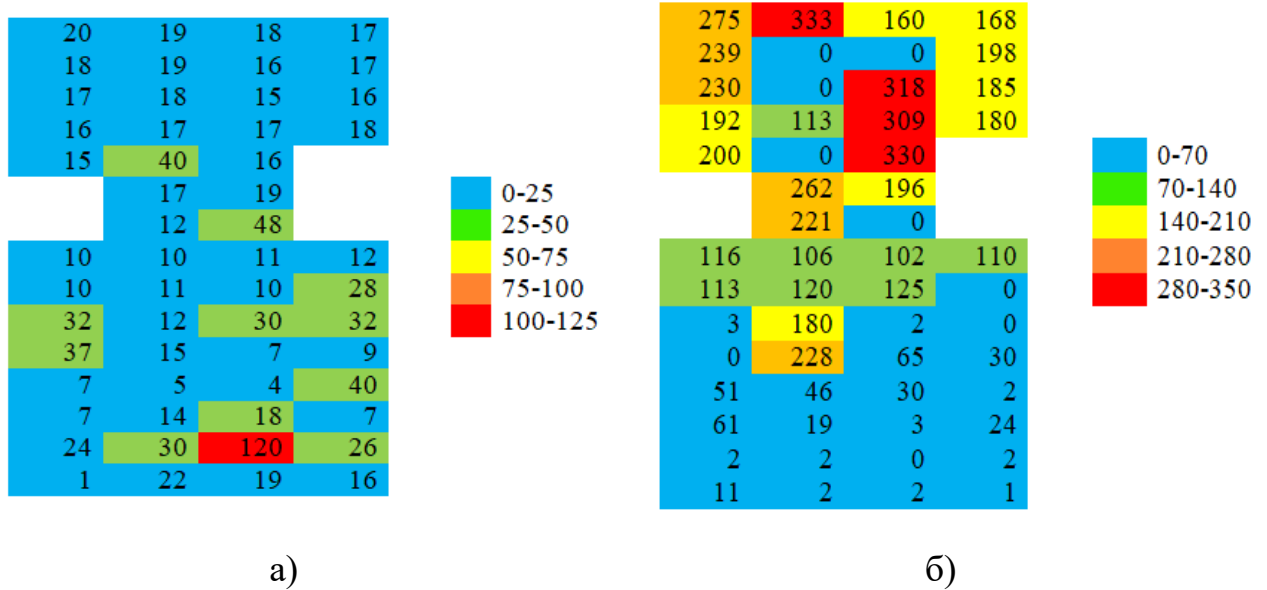


Рисунок 4.30 – Карта розподілу фотоелектричних параметрів ГП по поверхні зразку (відпал, КЕФ, 300°C): а) для U_{pk} (мВ), б) для I_{kz} (мкА)

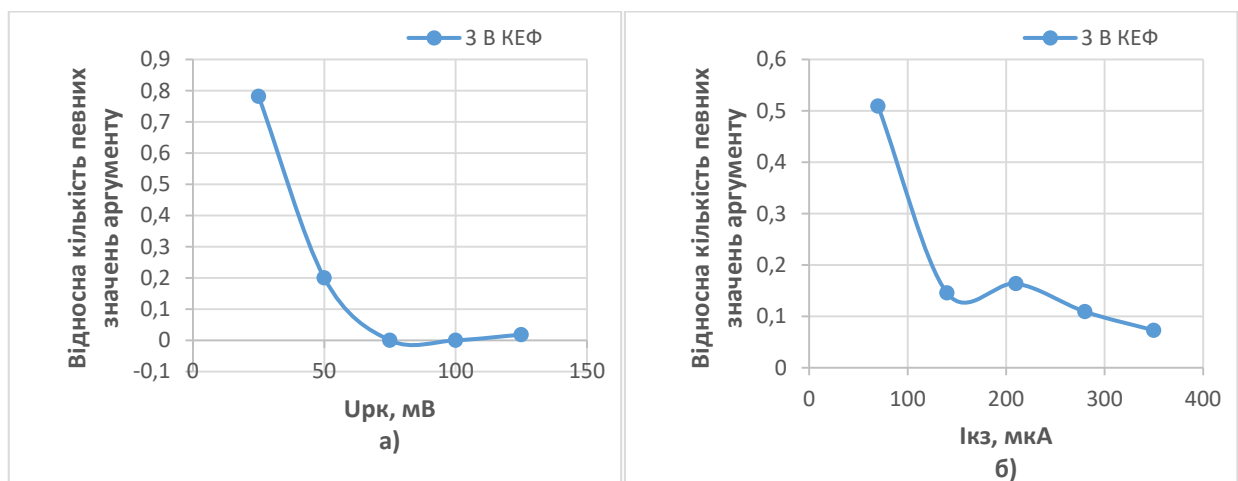


Рисунок 4.31 – Розкид фотоелектричних параметрів: а) U_{pk} , б) I_{kz} за величиною

Максимальні I_{kz} знаходяться в діапазоні від 309 до 333 мкА і розташовані в центрі, в області товстої плівки. Мінімальні на периферії. На більшості областей плівки I_{kz} мають значення від 0 до 305 мкА. Области за максимальних U_{pk} не співпадають з областями з максимальними I_{kz} .

Аналіз невідпаленої плівки на КДБ підкладці, осадженої за температури 50°C (рис.4.32 та 4.33). Максимальне значення U_{pk} знаходиться на периферії плівки і становить 240 мВ. Проте на плівці в основному

спостерігаються проміжні значення (50-180 мВ), які зосереджені майже на всій області плівки. Мінімальні значення зосереджені в центрі плівки.

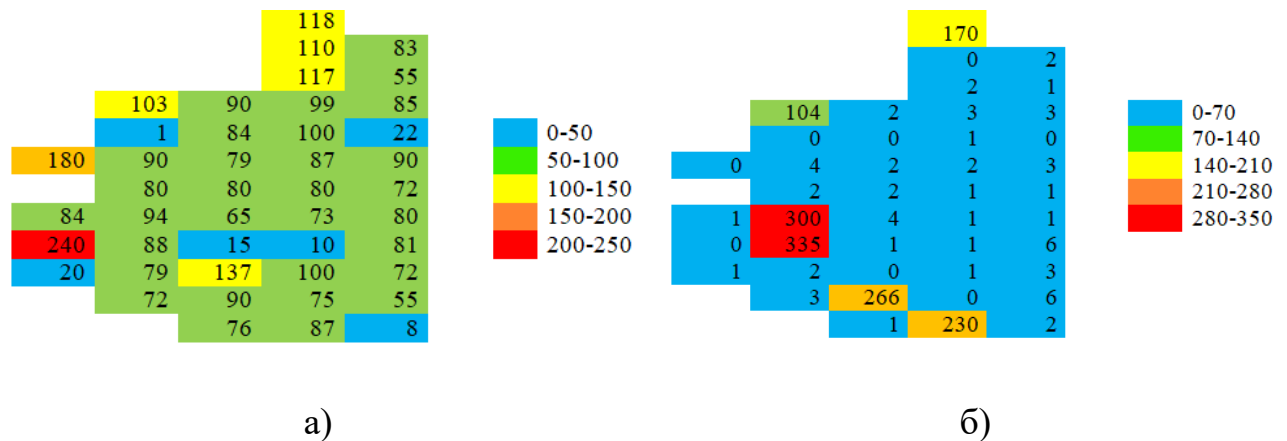


Рисунок 4.32 – Карта розподілу фотоелектричних параметрів ГП по поверхні зразку (без відпалу, КДБ, 50°C): а) для U_{pk} (мВ), б) для I_{k3} (мкА)

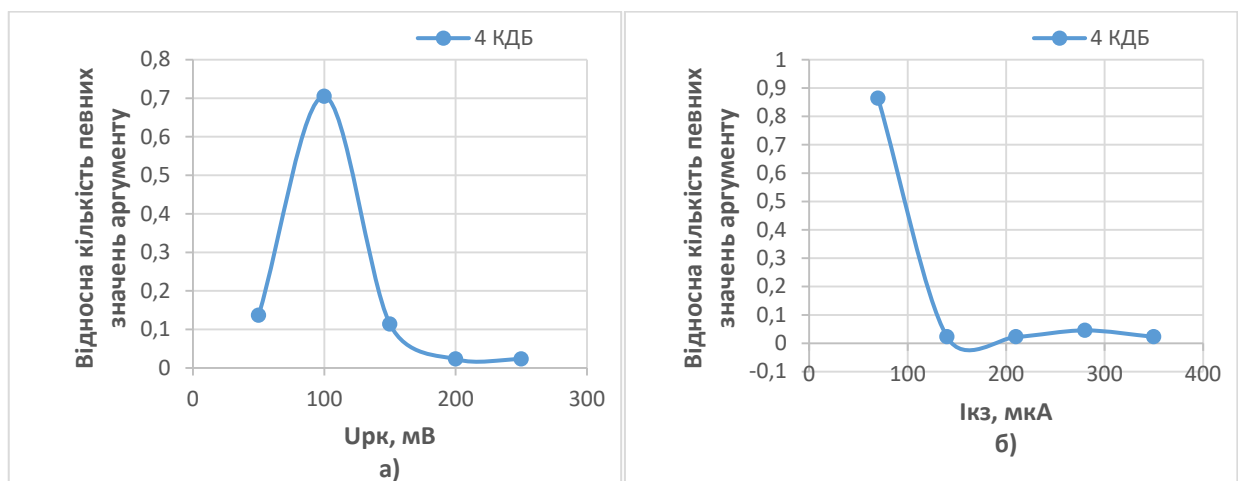


Рисунок 4.33 – Розкид фотоелектричних параметрів: а) U_{pk} , б) I_{k3} за величиною

З розподілу I_{k3} , видно, що майже на всій області зосереджені мінімальні значення I_{k3} (від 0 до 6 мкА) знаходяться в центрі, в області товстої плівки. Проміжні значення (104-266 мкА) спостерігаються на краях плівки, більші зосереджені в області товстої плівки. Максимальне значення I_{k3} (300, 335 мкА) знаходиться на периферії (ближче до центру) плівки в області товстої плівки. Области з максимальними U_{pk} не співпадають з областями з максимальними I_{k3} .

Аналіз відпаленої плівки на КДБ підкладці, осадженої за температури 50°C (рис.4.34 та 4.35). Максимальні значення U_{pk} знаходиться

на периферії плівки і лежать у діапазоні 69-84 мВ. В основному на плівці спостерігаються проміжні значення (26-68 мВ), які зосереджені майже на всій області плівки (більші значення зосереджені внизу плівки). Мінімальні значення зосереджені вверху плівки (товста плівка).

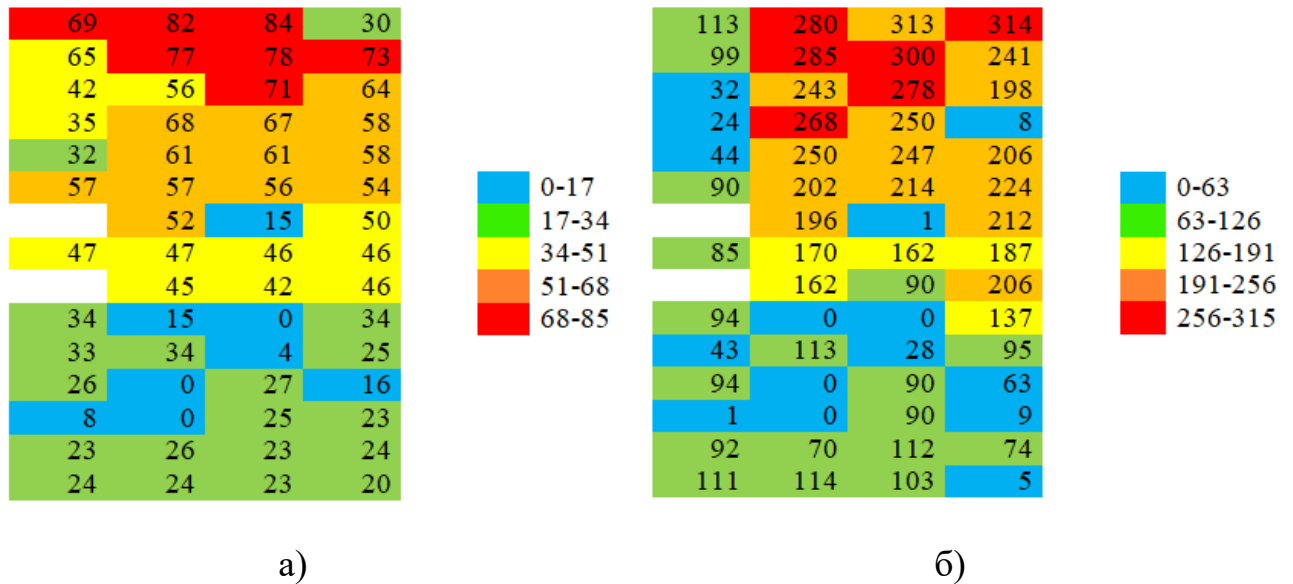


Рисунок 4.34 – Карта розподілу фотоелектричних параметрів ГП по поверхні зразку (відпал, КДБ, 50°C): а) для $U_{рк}$ (мВ), б) для $I_{кз}$ (мкА)

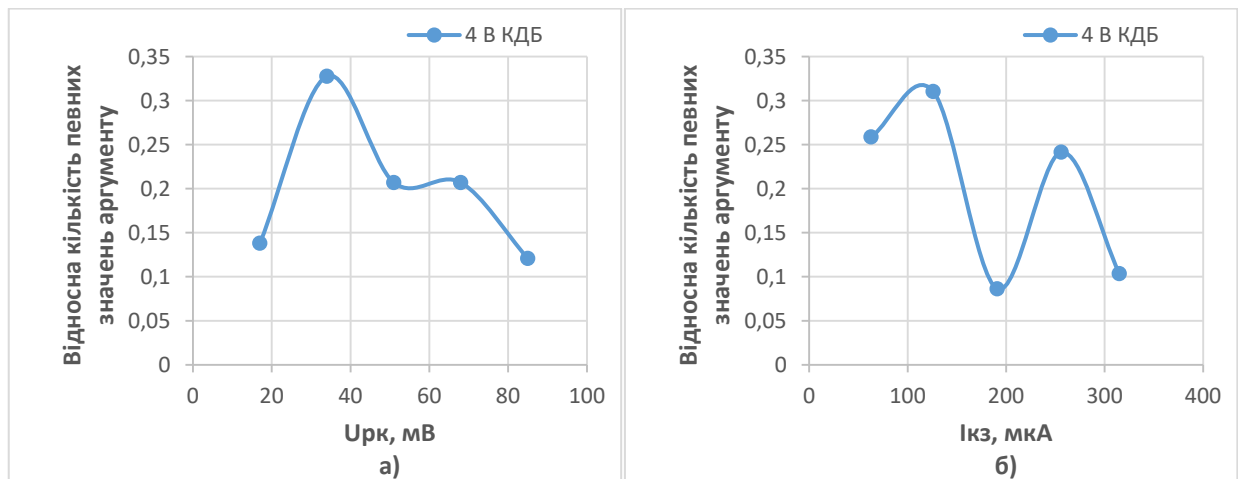


Рисунок 4.35 – Розкид фотоелектричних параметрів: а) $U_{рк}$, б) $I_{кз}$ за величиною

З розподілу $I_{кз}$ видно, що максимальні значення $I_{кз}$ знаходиться внизу плівки на периферії (ближче до центру) плівки в області тонкої плівки. Діапазон значень – 280-300 мкА. Майже на всій області зосереджені проміжні значення значення $I_{кз}$ (від 76 до 256 мкА). Більші значення $I_{кз}$ знаходяться в

областях, в області тонкої та частково товстої плівки. Мінімальні значення також зосереджені на периферії плівки. Області за максимальних U_{pk} співпадають з областями з максимальними I_{k3} .

Аналіз невідпаленої плівки на КЕФ підкладці, осадженої за температури 50°C (рис.4.36 та 4.38). Максимальне значення U_{pk} знаходиться на периферії плівки і становить 62 мВ. В основному на плівці спостерігаються мінімальні значення (0-13 мВ). З розподілу I_{k3} видно, що максимальне значення I_{k3} (111 мкА) знаходиться внизу (область тонкої плівки).

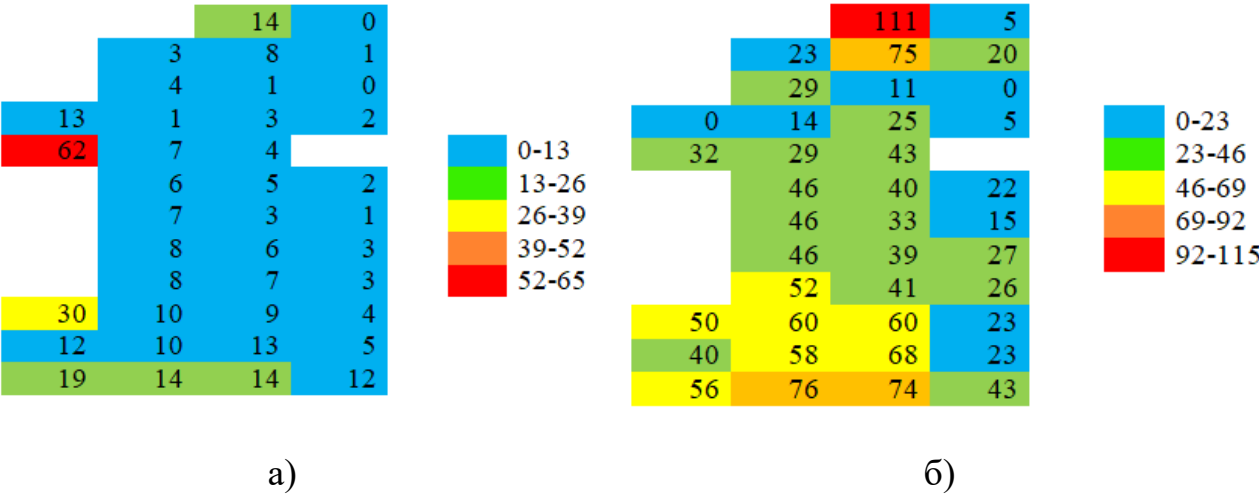


Рисунок 4.36 – Карта розподілу фотоелектричних параметрів ГП по поверхні зразку (без відпалу, КЕФ, 50°C): а) для U_{pk} (мВ), б) для I_{k3} (мкА)

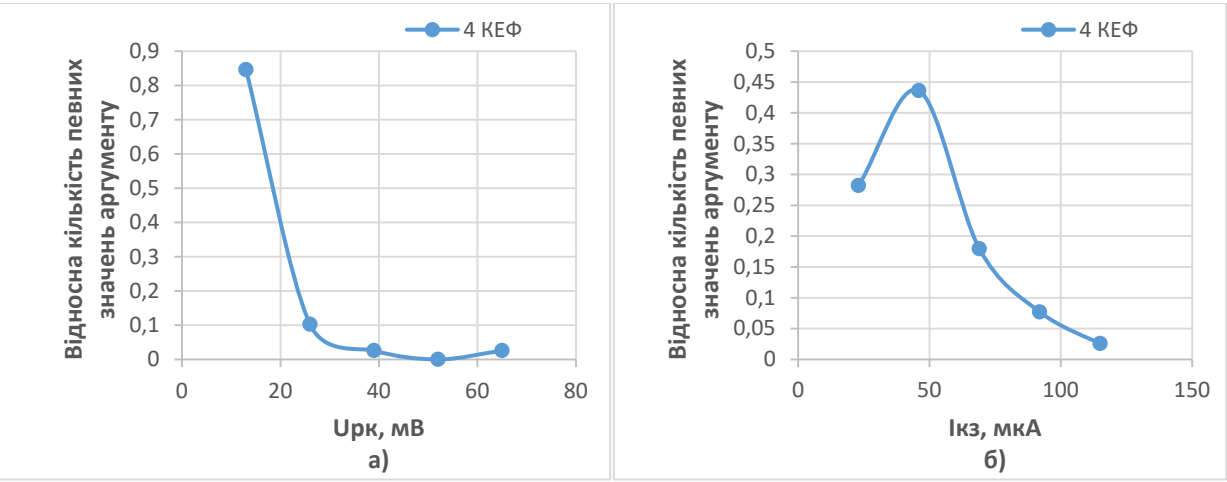


Рисунок 4.37 – Розкид фотоелектричних параметрів: а) U_{pk} , б) I_{k3} за величиною

Майже на всій області зосереджені проміжні значення значення $I_{\text{кз}}$ (від 20 до 74 мкА). Більші зосередженні вверху в області товстої плівки. Мінімальні знаходять на периферії плівки. Область з максимальним $U_{\text{рк}}$ не співпадають з областю з максимальним $I_{\text{кз}}$.

Аналіз відпаленої плівки на КЕФ підкладці, осадженої за температури 50°C (рис.4.38 та 4.39). Максимальні значення $U_{\text{рк}}$ (від 41 до 48 мВ) знаходиться на периферії плівки та в центрі. Мінімальні внизу в області тонкої плівки. В основному на плівці спостерігаються проміжні значення (від 23-40 мВ).

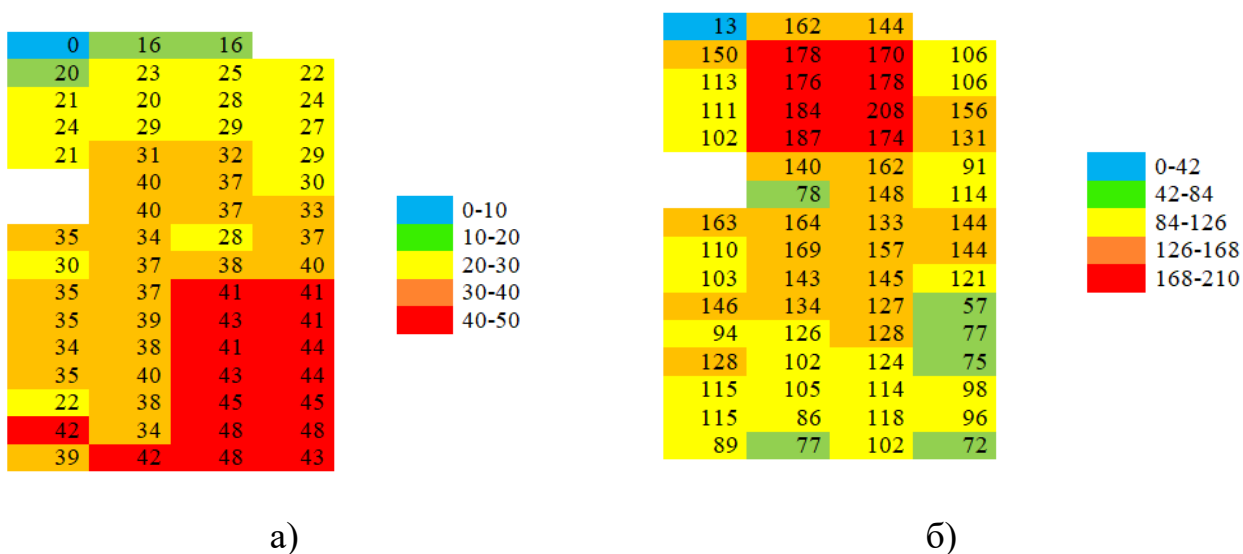


Рисунок 4.38 – Карта розподілу фотоелектричних параметрів ГП по поверхні зразку (відпал, КЕФ, 50°C): а) для $U_{\text{рк}}$ (мВ), б) для $I_{\text{кз}}$ (мкА)

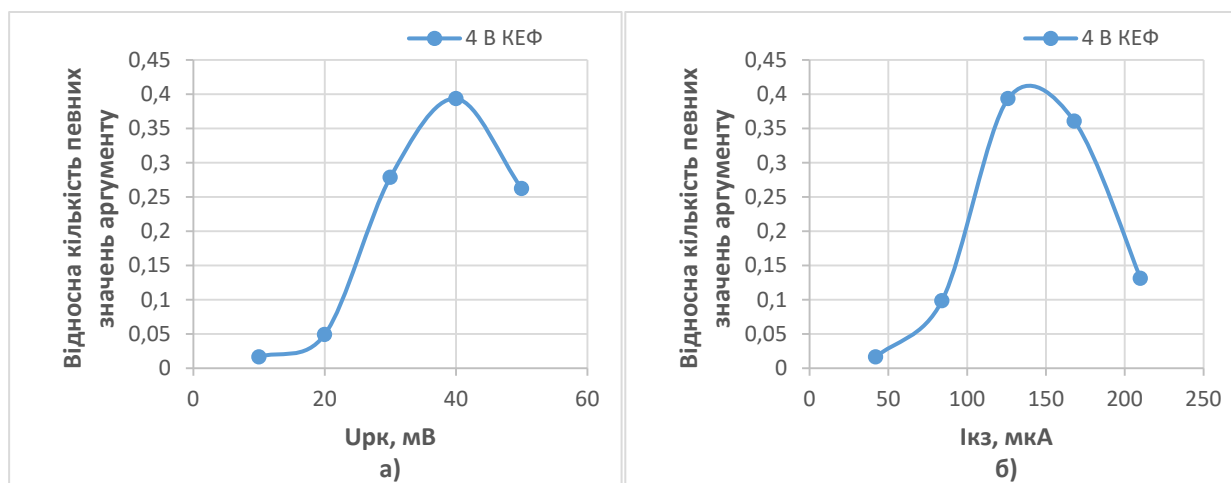


Рисунок 4.39 – Розкид фотоелектричних параметрів: а) $U_{\text{рк}}$, б) $I_{\text{кз}}$ за величиною

Розподіл $I_{\text{кз}}$ показує, що максимальні $I_{\text{кз}}$ (170-208 мкА) знаходиться внизу (область тонкої плівки та частково товстої плівки). Майже на всій області зосереджені проміжні значення значення $I_{\text{кз}}$ (від 94 до 168 мкА). Мінімальні знаходяться в самому низу в області тонкої плівки. Область з максимальним $U_{\text{рк}}$ не співпадають з областю з максимальним $I_{\text{кз}}$.

Далі в роботі досліджувались навантажувальні ВАХ ГП на основі тонких плівок оксиду молібдену (рис.4.40-4.43), звідки визначались фотоелектричні параметри ГП (напруга розімкнутого кола та струм короткого замикання) і заносились до підсумкової табл.4.3.

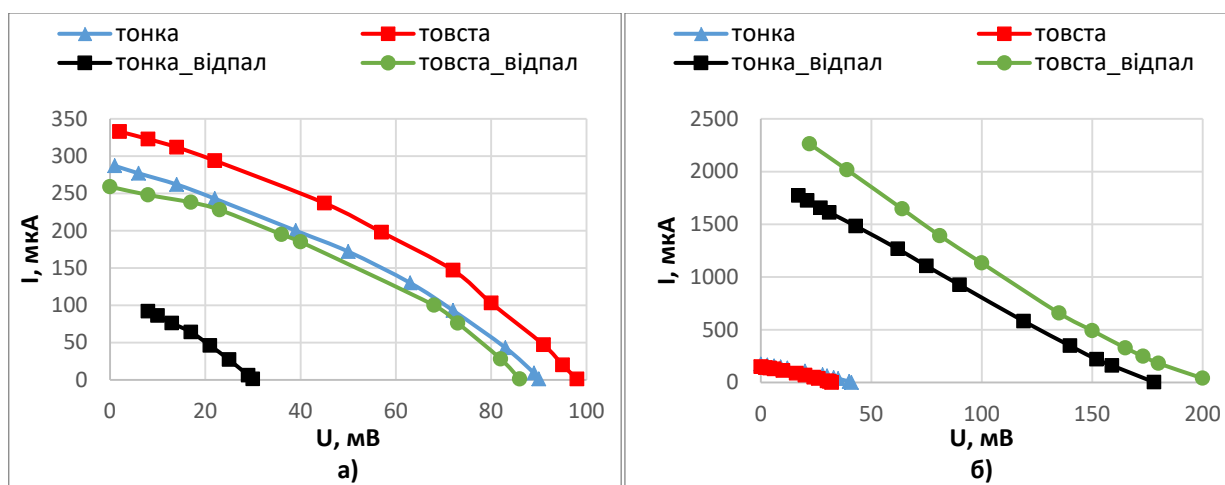


Рисунок 4.40 – Навантажувальні ВАХ ГП, синтезованих за температури 100°C:

а) КДБ підкладка, б) КЕФ підкладка

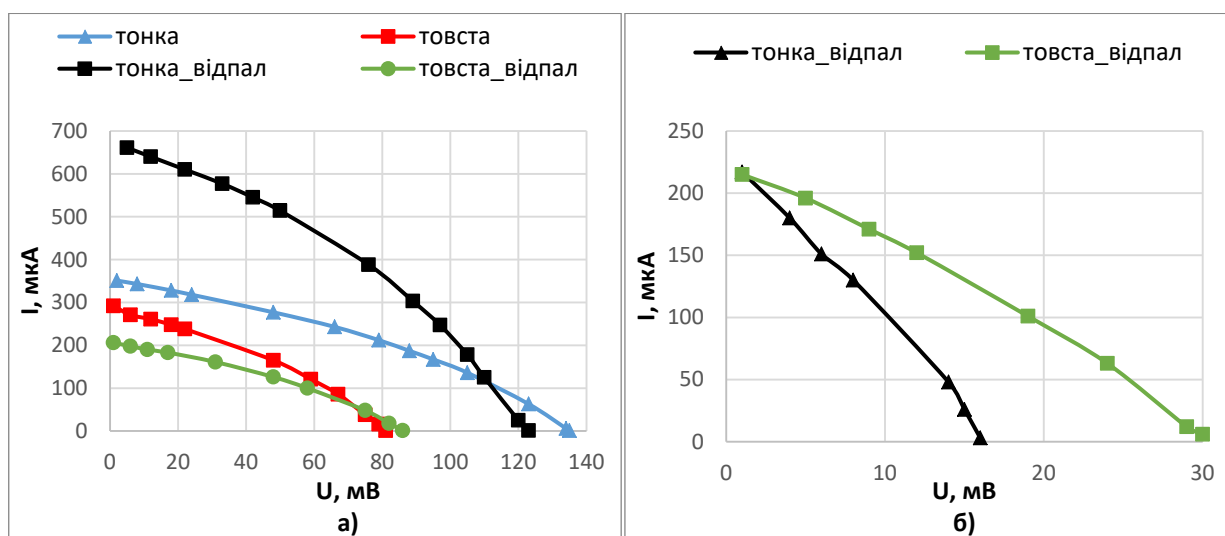


Рисунок 4.41 – Навантажувальні ВАХ ГП, синтезованих за температури 200°C:

а) КДБ підкладка, б) КЕФ підкладка

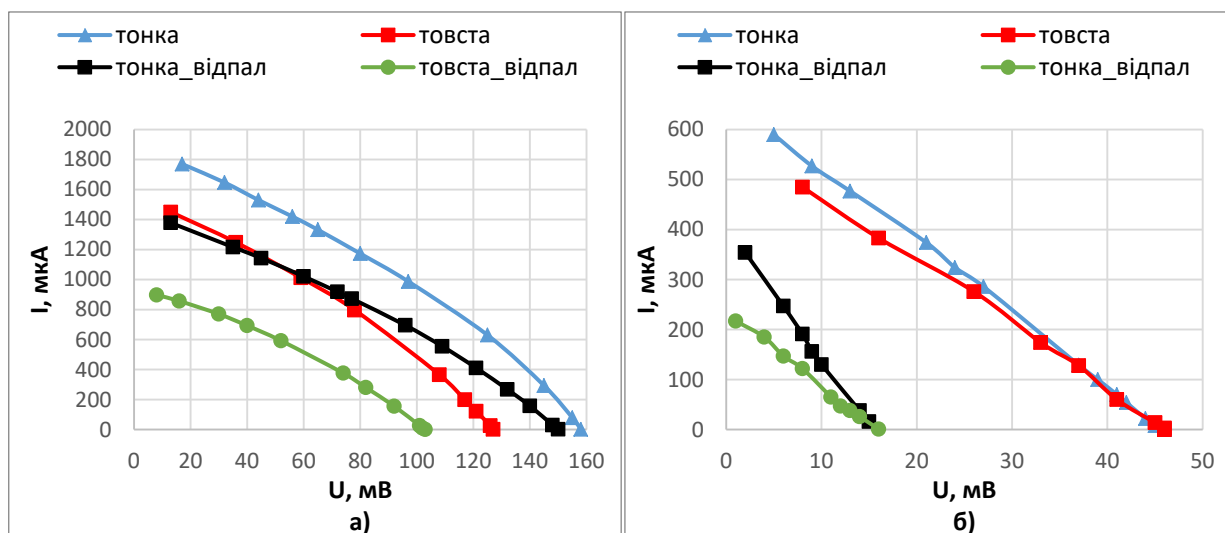


Рисунок 4.42 – Навантажувальні ВАХ ГП, синтезованих за температури 300°C:

а) КДБ підкладка, б) КЕФ підкладка

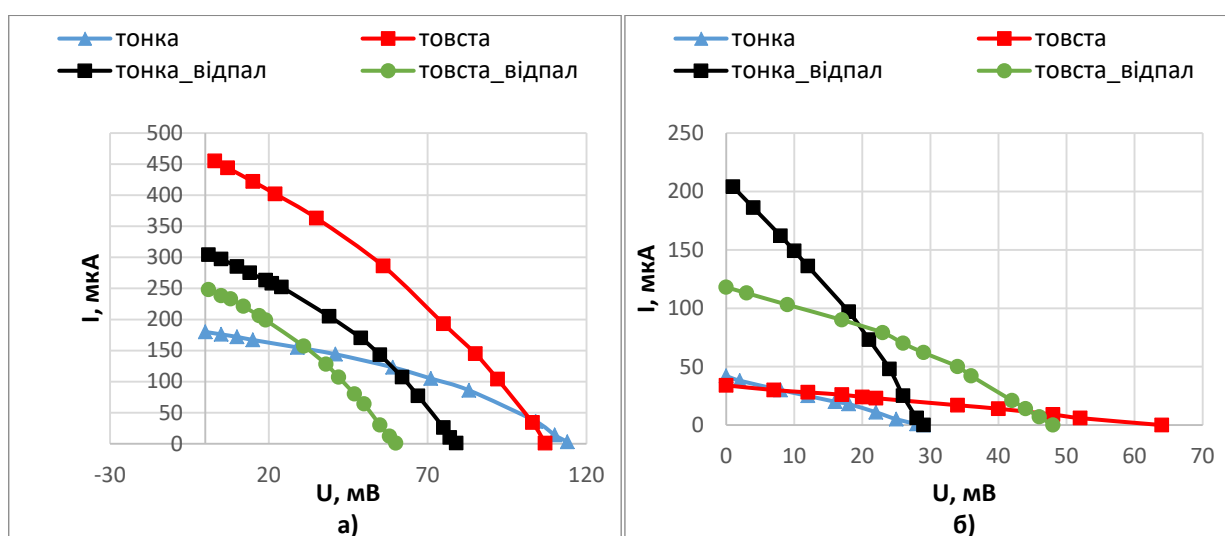


Рисунок 4.43 – Навантажувальні ВАХ ГП, синтезованих за температури 50°C:

а) КДБ підкладка, б) КЕФ підкладка

Вплив відпалу на фотоелектричні параметри ГП. За тонкої плівки на підкладках КЕФ має місце однозначне зростання $I_{\text{кз}}$ при впливі відпалу. Величина зростання залежить від температури осадження MoO_x . Мінімальне зростання (на 50%) має місце за високотемпературного режиму синтезу з 221 до 333 мкА, а максимальне зростання (більш ніж на порядок) за температури осадження 100°C з 177 до 1828 мкА. При цьому для фотоЕРС не спостерігається така чітка тенденція впливу відпалу. Так, лише при 100°C має

місце зростання $U_{рк}$ (в 4 рази) з 44 до 174 мВ. У інших режимах в 2-3 рази зменшується. Щодо впливу відпалу за тонкої плівки на підкладках КДБ, то відпал призводить до зростання $I_{кз}$ для певних режимів: майже в 2 рази з 170 до 313 мкА (для 50°C) та 330 до 660 мкА (для 200°C). В інших режимах спостерігається погіршення $I_{кз}$ на 10 – 20%. При цьому $U_{рк}$ на КДБ підкладках за температури 200-300°C не зазнає впливу відпалу, при 100°C має місце зростання на 25% з 90 до 118 мВ, а за 50°C погіршується на таку ж величину.

Таблиця 4.3 – Фотоелектричні параметри ГП в залежності від наявності відпалу, типу підкладки, наявності ІТО, товщини плівки та температури осадження

Наявність Відпалу	Товщина плівки	100°C				200°C			
		КДБ		КЕФ		КДБ		КЕФ	
		$U_{рк}$, мВ	$I_{кз}$, мкА	$U_{рк}$, мВ	$I_{кз}$, мкА	$U_{рк}$, мВ	$I_{кз}$, мкА	$U_{рк}$, мВ	$I_{кз}$, мкА
+	Тонка	118	170	175	1828	130	660	17	190
	ІТО	59	1270	130	1420	127	2160	16	408
	Товста	94	300	213	2396	90	187	34	220
	ІТО	-	-	215	1	97	2000	38	736
-	Тонка	90	184	44	177	130	330	-	-
	ІТО	95	1400	62	548	130	1890	-	-
	Товста	106	300	33	154	83	265	-	-
	ІТО	73	1130	-	-	88	1739		
Наявність Відпалу	Товщина плівки	300°C				50°C			
		КДБ		КЕФ		КДБ		КЕФ	
		$U_{рк}$, мВ	$I_{кз}$, мкА	$U_{рк}$, мВ	$I_{кз}$, мкА	$U_{рк}$, мВ	$I_{кз}$, мкА	$U_{рк}$, мВ	$I_{кз}$, мкА
+	Тонка	155	1319	19	333	84	313	29	208
	ІТО	154	1296	15	248	98	1404	40	700
	Товста	106	844	17	262	61	250	45	114
	ІТО	-	-	19	158	78	200	-	-
-	Тонка	160	1780	69	221	118	170	62	32
	ІТО	154	3315	154	3315	111	1650	72	23
	Товста	131	1492	46	485	94	300	30	50
	ІТО	-	-	128	1373	70	300	14	20

Вплив відпалу за товстої плівки на підкладках КЕФ має місце переважне зростання $I_{\text{кз}}$. Як і для тонкої плівки MoO_x максимальне зростання $I_{\text{кз}}$ (більш, ніж на порядок) спостерігається за температури 100°C з 154 до 236 мкА, а для високотемпературного режиму (300°C) $I_{\text{кз}}$ погіршується з 485 до 262 мкА. Для $U_{\text{рк}}$ має місце схожа тенденція впливу відпалу: максимальне зростання спостерігається за температури 100°C з 133 до 213 мВ в той час, як за 300°C має місце погіршення $U_{\text{рк}}$ з 46 до 17 мВ. Для товстих плівок на підкладках КДБ відпал не призводить до покращення $I_{\text{кз}}$: залишається незмінним, або погіршується в 2 рази (з 1492 до 844 мкА).

Отже, щодо впливу відпалу на фотоелектричні характеристики гетеропереходів можна зробити наступні висновки: для тонкої плівки MoO_x відпал призводить до однозначного зростання $I_{\text{кз}}$, для товстої плівки на підкладках КЕФ відпал призводить до зростання $I_{\text{кз}}$ лише для тих плівок, що синтезовані за нижчих температур, а за вищих – погіршує. Для товстих плівок на підкладках КДБ $I_{\text{кз}}$ взагалі не зазнає покращення, або погіршується. Вплив відпалу на $U_{\text{рк}}$ не проявляється так однозначно, як для $I_{\text{кз}}$, проте в загальному відпал призводить до погіршення фото-ЕРС, особливо в області високих температур осадження.

Вплив типу підкладки на фотоелектричні параметри ГП. $I_{\text{кз}}$ для плівок MoO_x , що осаджувались на КДБ підкладках у більшості має більші значення, ніж для плівок, що осаджувались на підкладках КЕФ. Найбільша різниця $I_{\text{кз}}$ між плівками, осаджених на КДБ і КЕФ, спостерігається для тонких невідпалених плівок, що були осаджені за 300°C – у 8 разів (221 проти 1780 мкА), за 50°C різниця у 5 разів (32 проти 170 мВ), а найменша, що осаджені за 100°C (на 5%). Для товстих невідпалених плівок, що осаджені за 50°C на КДБ, $I_{\text{кз}}$ у 6 разів більший від $I_{\text{кз}}$ товстих невідпалених плівок, осаджених на КЕФ (50 проти 300 мкА). Для інших режимів осадження, спостерігається різниця в 2-3 рази, за 300°C – 485 проти 1492 мкА, а за 100°C – з 154 проти 300 мкА. У випадку відпалених плівок спостерігається не така однозначна різниця значень $I_{\text{кз}}$. Так для тонких відпалених плівок, осаджених за високотемпературних

режимів $I_{\text{кз}}$ плівок на КДБ підкладках більший за $I_{\text{кз}}$ на плівок на КЕФ підкладках в 3,5 рази, а за 50°C на 30%. За температури осадження 100°C $I_{\text{кз}}$ плівок на КДБ на порядок менший за $I_{\text{кз}}$ плівок на КЕФ (1828 проти 170 мкА).

Плівки осадженні на КДБ підкладках у всіх режимах окрім 100°C мають більше значення фотоЕРС, ніж плівки, що осадженні на КЕФ підкладках. $U_{\text{рк}}$ невідпалених тонких плівок на підкладках КЕФ у 2 рази менше, ніж $U_{\text{рк}}$ тонких плівок на КДБ підкладках, а $U_{\text{рк}}$ невідпалених товстих плівок – у 3 рази. Тоді як для відпалених плівок спостерігається інша тенденція: $U_{\text{рк}}$ тонких відпалених плівок осаджених за температури 200°C на КДБ більша від плівок на КЕФ у 7 разів (17 проти 130 мВ), у 8 разів за 300°C (19 проти 155 мВ) і у 3 рази за 50°C (29 проти 84 мВ). Проте за 100°C фотоЕРС тонких відпалених плівок, що осаджені на підкладках КДБ менша від фотоЕРС плівок, осаджених на КЕФ на 30% (175 проти 118 мВ), а для товстих відпалених спостерігається різниця на 60% (213 проти 94 мВ). Для товстих відпалених плівок спостерігається схожа тенденція: у 2,6 рази за температури 200°C (34 проти 90 мВ), у 6 разів за 300°C (17 проти 106 мВ) і на 30% за 50°C (45 проти 61 мВ).

Отже, щодо впливу типу підкладки на фотоелектричні характеристики гетеропереходів можна зробити наступні висновки: практично для всіх режимів синтезу спостерігається зростання обох фотоелектричних параметрів при заміні підкладки з КЕФ на КДБ, окрім відпалених тонких та товстих плівок, що осаджувались за 100 °C.

Вплив температури осадження на фотоелектричні параметри ГП.

Вплив температури осадження, як за тонких, так і товстих плівок оксиду молібдену, осаджених на підкладках, як КЕФ так і КДБ без наявності відпалу, має місце зростання $I_{\text{кз}}$. За тонких невідпалених плівок MoO_x осаджених на підкладках КДБ $I_{\text{кз}}$ зросло з 170 до 1780 мкА (більш ніж на порядок), у той час як за тонких невідпалених плівок на підкладках КЕФ – з 32 до 221 мкА (у 7 разів). За товстих плівок має місце протилежна тенденція, за плівок на підкладках КЕФ $I_{\text{кз}}$ зросло з 50 до 485 мкА (майже на порядок), у той час як за КДБ – з 300 до 1492 мкА (у 5 разів).

Для відпалених плівок вплив температури не такий однозначний. За тонких плівок на КДБ підкладках $I_{кз}$ на проміжку 50-100°C зменшилось з 313 до 170 мкА (у 2 рази), а на проміжку 100-300°C до 1319 мкА (у 7 разів). У той час як за товстих плівок КДБ має місце інша тенденція. При збільшенні температури осадження від 50 до 100°C $I_{кз}$ майже не змінилось, тоді, як при збільшенні до 200°C зменшилось з 300 до 184 мкА (у 1,5 рази), а при 300°C – збільшилось з 184 до 844 мкА (у 5 разів).

За тонких відпалених плівок, осаджених на КЕФ, підкладках найбільші значення $I_{кз}$ спостерігаються за 100°C. За температури 50°C $I_{кз}$ становив 208 і при підвищенні температури до 100°C зріс до 1828 мкА (майже на порядок). Проте при подальшому збільшенні температури $I_{кз}$ різко зменшився. За 200°C зменшився до 190 мкА (на порядок), а при 300°C збільшилось до 333 мкА (у 1,5 рази). Для товстих плівок КЕФ $I_{кз}$ на проміжку 50-100°C збільшилось з 32 до 2396 мкА (майже на 2 порядки) на проміжку при 200°C зменшилось до 220 мкА (на 2 порядки), при 300°C залишилось незмінним.

Вплив температури осадження на $U_{рк}$ за невідпалених тонких плівок MoO_x має не такий однозначний характер, як для $I_{кз}$. За тонких плівок на КДБ підкладках до відпалу, $U_{рк}$ при збільшенні температури спочатку зменшилось з 118 до 90 мВ (на 50%) при збільшенні температури осадження від 50 до 100°C. Проте при підвищенні до 200°C зросло до 130 мВ, а за температури 300°C становило 160 мВ.

За тонких невідпалених плівок MoO_x на КЕФ підкладках має місце так ж поведінка. При підвищенні температури осадження з 50°C до 100°C фотоЕРС зменшилась з 62 до 44 мВ (на 30%), проте за температури осадження 300 °C знову зросло (на 40%) і становила 69 мВ.

Як за тонких, так і за товстих плівок на КДБ підкладках після відпалу має місце зростання $U_{рк}$. Так при збільшенні температури осадження з 50°C до 300°C $U_{рк}$ за тонких плівок на КДБ $U_{рк}$ збільшилась 84 до 155 мВ (у 2 рази). А за товстих – з 64 до 106 мВ (на 40%). За відпалених тонких плівок MoO_x на КЕФ найбільше значення $U_{рк}$ отримали за температури 100°C – 175 мВ. У

інших режимах отримали низькі значення U_{pk} . За 50°C фотоЕРС становила 29 мВ, а за високотемпературних режимів < 20 мВ. За товстих плівок на КЕФ підкладках також має місце зростання U_{pk} з 45 до 213 мВ, проте при подальшому підвищенні температури осадження значення U_{pk} , зменшились на порядок (за 200°C – 34 мВ, а за 300°C – 17 мВ). Для відпалених товстих плівок на підкладках КЕФ збільшення температури осадження не впливає на значення U_{pk} .

Отже, щодо впливу температури осадження плівок на фотоелектричні характеристики гетеропереходів можна зробити наступні висновки: обидва фотоелектричні параметри при відсутності відпалу для обох типів підкладок демонструють максимальні значення за 300°C , проте після відпалу на підкладках КЕФ максимальні значення спостерігаються за температури осадження 100°C .

Вплив товщини плівки на фотоелектричні параметри ГП. Вплив товщини плівки на I_{k3} невідпалених плівок MoO_x на КДБ підкладках за низькотемпературного режиму синтезу ($50\text{--}100^{\circ}\text{C}$) має місце збільшення I_{k3} на 40% (з 170 до 300 мкА). Проте за високотемпературного I_{k3} зменшується при збільшенні товщини плівки на 20% (за 200°C – з 330 до 265 мкА, за 300°C – з 1780 до 1492 мкА). Для відпалених плівок на КДБ підкладках в основному спостерігається зменшення значення I_{k3} , при збільшенні товщини плівки. Так, для плівок осаджених за 50°C спостерігається зменшення I_{k3} з 313 до 250 мкА (на 20%), за 200°C – з 660 до 187 мкА (на 70%) і за 300°C – з 1319 до 844 мкА. Проте за температури синтезу 100°C має місце зростання I_{k3} на 40% (з 170 до 300 мкА).

Вплив товщини плівки на I_{k3} невідпалених плівок осаджених на підкладках КЕФ в основному має місце зростання I_{k3} при збільшенні товщини плівки. Так, за температури осадження 50°C Так, для плівок, що синтезовані за температури 50°C спостерігається зростання I_{k3} з 32 до 50 мкА (на 30%), і за 300°C – з 221 до 485 мкА (у 2 рази). Проте за температури синтезу 100°C спостерігається зменшення I_{k3} на 10% (з 177 до 154 мкА). Для відпалених

плівок осаджених на КЕФ спостерігається зовсім інша тенденція. Зменшення $I_{\text{кз}}$ у 2 рази (з 208 до 114 мкА) та на 20% (з 333 до 262 мкА) спостерігалось за 50 та 300°C відповідно.

Вплив товщини плівки на $U_{\text{рк}}$ невідпалених плівок MoO_x синтезованих на КДБ підкладках в основному має місце зменшення $I_{\text{кз}}$. Так, за 50°C – на 25% (з 118 до 90 мВ), за 200°C – на 40% (з 130 до 83 мВ) і за 300°C – на 20% (з 160 до 131 мВ). Але за температури осадження 100°C відбувається збільшення $U_{\text{рк}}$ на 15% (з 90 до 106 мВ) при збільшенні товщини плівки. Для відпалених плівок на КДБ підкладках має місце зменшення $U_{\text{рк}}$, при збільшенні товщини плівки. За 50°C, 200°C та 300°C спостерігається зменшення $U_{\text{рк}}$ на 30%. З 84 до 60 мВ, з 130 до 90 мВ, з 155 до 106 мВ, За 50°C, 200°C та 300°C відповідно. За температури синтезу 100°C має місце зменшення $I_{\text{кз}}$ на 20% (з 118 до 94 мВ).

Для невідпалених плівок MoO_x синтезованих на КЕФ підкладках в має місце зменшення $I_{\text{кз}}$. За 50°C – у 2 рази (з 62 до 30 мВ), за 100°C – на 25% (з 44 до 33 мВ) і за 300°C – на 35% (з 69 до 46 мВ). Для відпалених плівок на КЕФ підкладках має місце зростання $U_{\text{рк}}$, при збільшенні товщини плівки. Найбільше зростання (у 2 рази) спостерігається за температури осадження 200°C з 17 до 34 мВ. При 50°C спостерігається зростання на 35% (з 29 до 45 мВ), а при 100°C – на 20% (з 175 до 213 мВ). Товщина плівки за температури осадження 300°C не впливає на $U_{\text{рк}}$.

Отже, щодо впливу товщини плівок на фотоелектричні характеристики гетеропереходів можна зробити наступні висновки: збільшення товщини плівок в основному негативно впливає на фотоелектричні характеристики ГП.

Вплив ІТО на фотоелектричні параметри ГП. Вплив ІТО на $I_{\text{кз}}$ невідпалених плівок, синтезованих на КДБ підкладках, в основному має місце зростання $I_{\text{кз}}$. Проте з підвищення температури синтезу це зростання стає дедалі меншим. За температури синтезу 50°C має місце зростання $I_{\text{кз}}$ у 8 раз (з 170 до 1404 мкА), за 100°C спостерігається зростання у 7,5 раз (з 184 до 1400 мкА), за 200°C – у 5 разів (з 330 до 1739 мкА). Проте за 300°C $I_{\text{кз}}$ зменшується на 30% (з 1780 до 1296 мкА). У той час, як для відпалених плівок, синтезованих на КДБ,

має місце зростання $I_{\text{кз}}$ у всіх температурних режимах. Так, для плівок, синтезованих за температури 50°C спостерігається зростання $I_{\text{кз}}$ з 313 до 1650 мкА (у 5 раз), за 100°C – з 170 до 1270 мкА (у 7 раз). За температури 200°C $I_{\text{кз}}$ зросло з 660 до 2160 мкА (у 3 рази), а за 300°C – з 1319 до 3315 мкА (у 2,5 рази). Для невідпалених плівок, синтезованих на КЕФ підкладках, має місце така ж тенденція. Спостерігається зростання $I_{\text{кз}}$ у 20 разів (з 32 до 700 мкА) за 50°C , у 3 раз (з 177 до 548 мкА) і на 10% за температури 300°C (з 221 до 248 мкА). Щодо відпалених плівок, осаджених на КЕФ підкладках: за низькотемпературних режимів $I_{\text{кз}}$ різко зменшується після нанесення шару ІТО. За 50°C – з 208 до 23 мкА (на порядок), при 100°C – з 1828 до 1420 (на 25%). Проте за високотемпературного режиму значення $I_{\text{кз}}$ зросло у 4 рази (з 190 до 736 мкА).

Нанесення шару ІТО на невідпалені плівки MoO_x , синтезованих на КДБ, підкладках призводить, або до зменшення $U_{\text{рк}}$, або не несе суттєвого впливу. Так зменшення $U_{\text{рк}}$ на 15% (з 118 до 98 мВ) має місце тільки за 50°C . Вплив ІТО на $U_{\text{рк}}$ відпалених плівок, синтезованих на КДБ, відбувається тільки за низькотемпературних режимів. Зростання $U_{\text{рк}}$ на 25% (з 84 до 111 мВ) має місце за температури 50°C . За температури 100°C відбувається зменшення фотоЕРС у 2 рази (з 118 до 59 мВ). За високотемпературних режимів $U_{\text{рк}}$ не змінилось.

Для невідпалених плівок, синтезованих на КЕФ підкладках, в основному має місце зменшення $U_{\text{рк}}$. Так за 50°C фотоЕРС зменшилась у 1,5 рази (з 62 до 40 мВ), а за високотемпературного режиму – у 4,5 рази (з 69 до 15 мВ). Зростання $U_{\text{рк}}$ відбулось за температури 100°C з 44 до 62 мВ (на 30%). Вплив ІТО на $U_{\text{рк}}$ відпалених плівок, осаджених на КЕФ підкладках: за 50°C відбувається збільшення $U_{\text{рк}}$ з 29 до 72 мкА (у 2,5 рази), при 200°C – з 17 до 32 (у 2 рази). Проте за температури 100°C фотоЕРС зменшилась на 25% (з 170 до 130 мВ).

Отже, щодо впливу шару ІТО на фотоелектричні характеристики гетеропереходів можна зробити наступні висновки: для більшості

технологічних режимів після нанесення шару ІТО напруга розімкненого кола дещо падає, проте струм короткого замикання значно зростає.

ВИСНОВКИ

Під час виконання магістерської дисертації було здійснено літературний огляд основних методів синтезу тонких плівок оксиду молібдену та областей їх використання в електроніці.

В експериментальній частині роботи тонкі плівки оксиду молібдену та гетеропереходи на їх основі були синтезовані методом іонно-променевого розпилення та встановлено оптимальні технологічні режими для одержання покращених фоточутливих та фотоелектричних характеристик гетеропереходів.

До оптимальних технологічних режимів синтезу тонких плівок оксиду молібдену з точки зору максимальних значень фото- та УФ-чутливості слід віднести наступні: час осадження 10 хв, температура осадження 300°C, підкладки КДБ. При цьому коефіцієнти фото- та УФ чутливості становили 202 мкА/лмВ та 35 мкА/Вт відповідно. Слід зазначити, що ці технологічні режими забезпечують плівці мінімальні значення оптичної прозорості та опору плівки.

До оптимальних технологічних режимів синтезу тонких плівок оксиду молібдену з точки зору максимальних значень фотоелектричних параметрів слід віднести наступні: час осадження 10 хв, температура осадження 100°C, підкладки КЕФ. При цьому фото-ЕРС та струму короткого замикання становили 215 мВ та 2,4 мА з точкового контакту відповідно. Слід зазначити, що ці технологічні режими забезпечують плівці максимальні значення оптичної прозорості та коефіцієнту випрямлення гетеропереходу. Подальше нанесення ІТО дало змогу збільшити струм короткого замикання до 3,3 мА з точкового контакту.

У подальшому планується реалізувати на основі синтезованих гетеропереходів с-Si-MoOx сонячні елементи з покращеною контактною

системою (сітчастої геометрії для ефективного збору фотонів з площі ФЕП та мікронної товщини для збільшення філ-фактору приладу).

ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ

1. Семикина Т.В. Оксидная электроника как одно из направлений прозрачной электроники / Т.В. Семикина, В.Н. Комащенко, Л.Н. Шмырева // Электроника и связь Тематический выпуск «Электроника и нанотехнологии». – 2010. – №3. – С. 20 – 28.
2. Huiyong L. Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices / Huiyong Liu, V. Avrutin, N. Izyumskaya, Ü. Özgür, H. Morkoç // Superlattice Microst. – 2010. – Volume 48. – P. 458-484.
3. Лазоренко В.Й. Тонкоплівковий сенсор на основі ZnO / В.Й. Лазоренко, М.Е. Бугайова, Г.В. Лашкар'юв, О.В. Борисов, В.М. Коваль, О.М., Шмире́ва // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. – 2006. – №3. – С. 60 – 65.
4. Yichuan Chen. SnO₂-based electron transporting layer materials for perovskite solar cells / Chen Yichuan, Meng Qi, Zhang Linrui, Han Changbao, Yan Hui // J. Energy chem. – 2019 – Vol. 35. – P. 144-167.
5. Battaglia Corsin. Hole Selective MoO_x Contact for Silicon Solar Cells / Battaglia C., Xingtian Y., Maxwell Z., Ian D. Sharp, Chen T., McDonnell S., Azcatl, Carlo Carraro A., Biwu Ma, Maboudian R., Wallace Robert M., Javey A // | Nano Lett. – 2014. – Vol. 14. – P. 967–971.
6. Антоненко С.В. Технология тонких пленок: Учебное пособие. М.: МИФИ. – 2008. – 104 с.
7. Nirupama V. Characterization of molybdenum oxide films prepared by bias magnetron sputtering / V. Nirupama, M. Chandrasekhar, P. Radhika, B. Sreedhar, S. Uthanna // J Optoelectron Adv M. – 2009. – Vol. 11. – P. 320 – 325.

8. Fan Xi Deposition temperature effect of RF magnetron sputtered molybdenum oxide films on the power conversion efficiency of bulk-heterojunction solar cells / Xi Fan, Guojia Fang, Pingli Qin, Nanhai Sun, Nishuang Liu, Qiao Zheng, Fei Cheng, Longyan Yuan, Xingzhong Zhao // *J Phys. D: Appl. Phys.* – 2011. – Vol. 44. – 045101. – P. 1 – 6.
9. Hammad A. H. Investigation the phase transformation of sputtered molybdenum oxide thin films and their correlation with the film thickness / A. H. Hammad, M. Sh. Abdel-wahab // *Optik.* – 2017. – Vol. 154. – P. 777 – 784.
10. Pachlhofer J. M. Structure evolution in reactively sputtered molybdenum oxide thin films / J. M. Pachlhofer, C. Jachs, R. Franz, E. Franzke, H. Köstenbauer, J. Winkler, C. Mitterer // *Vacuum.* – 2016. – Vol. 131. – P. 246 – 251.
11. Rouhania M. Photochromism of amorphous molybdenum oxide films with different initial Mo^{5+} relative concentrations / M. Rouhania, L. F. Yong, J. Hobley, J. Pan // *Applied Surface Science.* – 2013. – Vol. 273. – P. 150 – 158.
12. Соловьев В.А. Технологическая установка для получения тонких пленок методом спрей – пиролиза / В.А. Соловьев // *Труды международного симпозиума надежность и качество.* – 2013. – Т. 2. – С. 227 – 229.
13. Szekeres A. Spectroscopic ellipsometry study of CVD-molybdenum oxide films: effect of temperature / A. Szekeres, T. Ivanova, K. A. Gesheva // *J. Solid State Electrochem.* – 2002. – Vol. 7. – P. 17 – 20.
14. Ivanova T. Investigation of CVD molybdenum oxide films / T. Ivanova, M. Surtchev, K. Gesheva // *Materials Letters.* – 2002. – Vol. 53. – P. 250 – 257.
15. H.H. Afifya, S.A. Hassana Coloration of molybdenum oxide thin films synthesized by spray pyrolysis technique / Afifya H.H., Hassana S.A. // *Thin Solid Films.* – 2017. – Vol 623. – 40 – 47.
16. Itoh T. Highly adhesive layered molybdenum oxide thin films prepared on a silicon substrate using suitable buffer materials / T. Itoh, I. Matsubara // *Thin Solid Films.* – 2006. – Vol. 515. – P. 2709 – 2716.
17. Лапшинов Б.А. Нанесение тонких пленок методом вакуумного термического испарения: Метод указания к лабораторной работе по

дисциплинам «Технология материалов и изделий электронной техники» и «Технология создания технических систем» / Моск. гос. ин-т электроники и математики;. М.. 2006. – 30 с.

18. Bullock J. Molybdenum oxide MoOx: A versatile hole contact for silicon solar cells / J. Bullock, A. Cuevas // Appl. Phys. Lett. – 2014. – Vol. 105. – P. 232109-1 – 232109-5.

19. Guy-Germain A. Wettability and photochromic behaviour of Molybdenum oxide thin films/ A. Guy-Germain, P.V. Ashrit // Thin Solid Films. – 2012. – Vol. 520. – P. 2326–2330.

20. Gerling L. G. Characterization of Transition Metal Oxide/Silicon Heterojunctions for Solar Cell Applications / L. G. Gerling, S. Mahato, C. Voz // Appl. Sci. – 2015. – Vol. 5. – P. 695 – 705.

21. Meyer J. Electronic structure of molybdenum-oxide films and associated charge injection mechanisms in organic devices / J. Meyer; A. L. Kahn // J. of Photonics for Energy. – 2011. – Vol. 1. – 011109. – P. 1 – 6.

22. Булаев С. А. Сущность импульсного лазерного напыления в вакууме как способа получения пленок нанометровых толщин/ С. А. Булаев // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17.– № 18. – С. 25 – 28.

23. Beena D. Transparent conducting indium molybdenum oxide films by pulsed laser ablation / D. Beena, R. Vinodkumar, I. Navas // Journal of Alloys and Compounds. –2012. – Vol. 539. – P. 63 – 68.

24. <http://www.plasmasystem.ru/technology/pecvd>

25. Hamelmann F. Thin molybdenum oxide films produced by molybdenum pentacarbonyl 1-methylbutylisonitrile with plasma-assisted chemical vapor deposition / F. Hamelmann, A. Brechling, A. Aschentrup // Thin Solid Films. – 2004. – Vol. 446. – P. 167 – 171.

26. Суровой Э.П Термоактивационные процессы в наноразмерных системах алюминий – оксид молибдена (VI) / Э.П. Суровой, Н.В. Борисова // ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК. – 2008. – №3. – С.99 – 103.

27. Ah Sen M. T. Molybdenum oxide thin films for heterojunction crystalline silicon solar cells / M. T. Ah Sen, A.W. Weeber, R. Ishihara // ECN TUDelft. – 2017. – P. 1 – 25.
28. Geissbühler J. 22.5% efficient silicon heterojunction solar cell with molybdenum oxide hole collector / J. Geissbühler, J. Werner, S. M. de Nicolas // Appl. Phys. Lett. – 2015. – Vol. 107. – P. 1 – 5.
29. Eranna G. Metal oxide nanostructures as gas sensing devices: 1st Edition / G. Eranna. – 2011. – Vol. 28. – P. 316.
30. Taurino A. M. Synthesis, electrical characterization, and gas sensing properties of molybdenum oxide nanorods / A. M. Taurino, A. Forleo, L. Francioso, P. Siciliano, M. Stalder // Appl. Phys. Lett. – 2006. – Vol. 88. – P. 1 – 3.
31. Ramana C. V. Structure and chemical properties of molybdenum oxide thin films / C. V. Ramana, V. V. Atuchin, L. D. Pokrovsky, Becker U. // J. Vac. Sci. Technol. – 2007. – Vol. 25. – P. 1166-1171.
32. Ahire D. V. Preparation of MoO₃ thin films by spray pyrolysis and its gas sensing performance / D. V. Ahire, S. D. Shinde, G. E. Patil, K. K. Thakur, V. B. Gaikwad, V. G. Wagh and G. H. Jain // S2IS.– 2012. –Vol. 5.–P. 592 – 605.
33. Hashitha M. M. Gas Sensing Properties of MoO₃ / Hashitha M., E. Comini, D. Zappa, G. Sberveglieri // Eurosensors 2017 Conference. 3–6 September 2017. – Paris, France. – 2017. – Vol. 449. –P 1 – 4.
34. Haizeng Li. Nanohybridization of molybdenum oxide with tungsten molybdenum oxide nanowires for solution-processed fully reversible switching of energy storing smart windows / Haizeng Li, Liam McRae, Curtis J. Firby, Mohamed Al-Hussein // Nano Energy. – 2018. – Vol. 47. – P 130 – 139.
35. Filov R. Molybdenum oxide thin films for transparent electronics / XVIII Міжнародна конференція молодих вчених з прикладної фізики. Збірник статей // R. Filov. – 2018. – С. 61-62
36. Душейко М.Г. Тонкі плівки оксиду молібдену, осаджені методом іонно-променевого розпилення / М.Г. Душейко, В.М. Коваль, А.І. Євтушенко, С.В. Мамикін, Р.Є. Фільов, О.І. Биков, О.І. Оліфан, В.М. Ткач // V Міжнародна

науково-практична конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка». Тези доповідей. – 17–19 травня 2018. – Кременчук, Україна. – 2018. – С. 72 – 73.